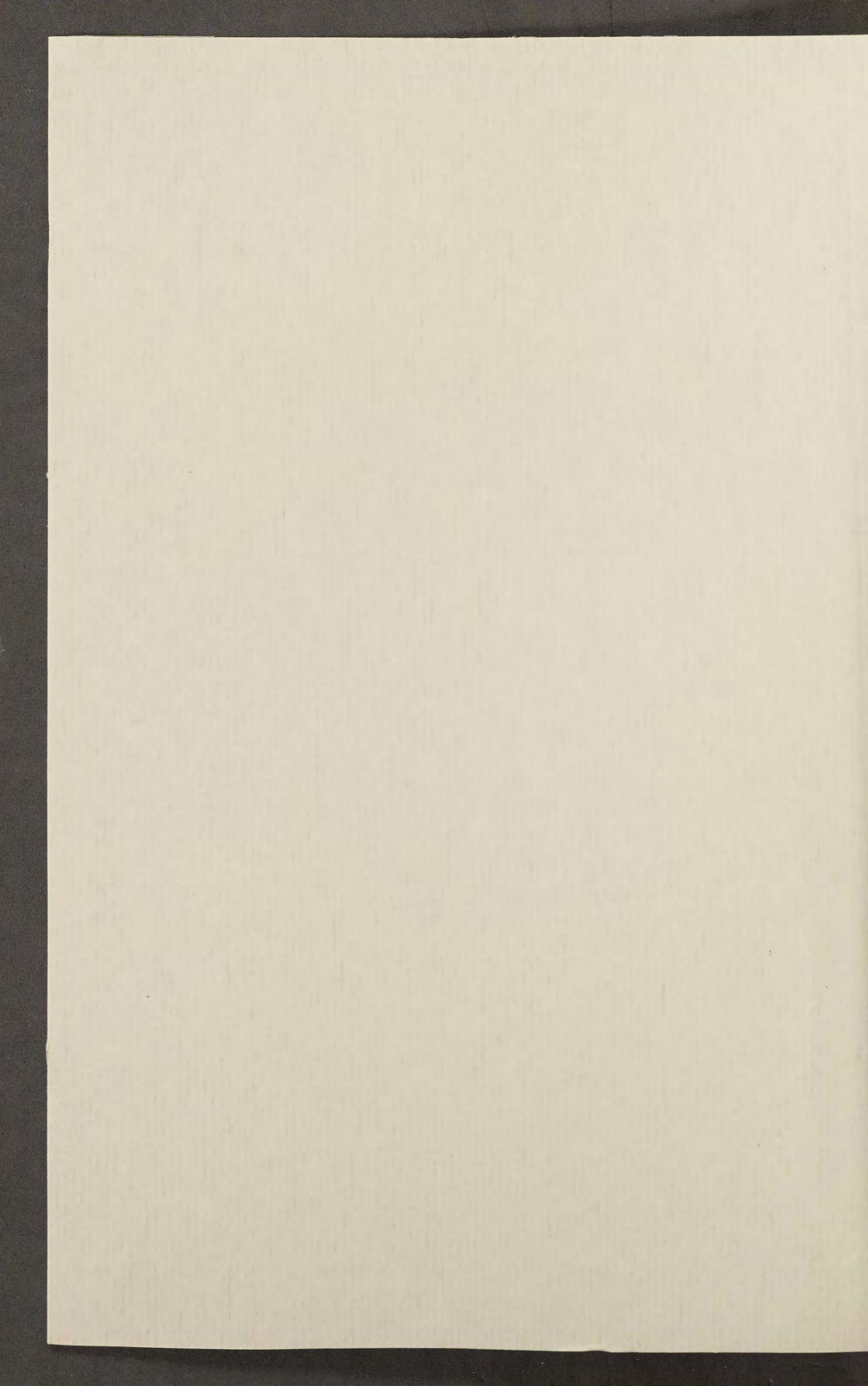
Grossmann

Boyer



Die synthetischen Edelsteine

Ihre Geschichte, Herstellung und Eigenschaften

Nach Jacques Boyer: La synthèse des Pierres précieuses

Autorisierte deutsche Ausgabe

bearbeitet und ergänzt von

Prof. Dr. Hermann Grossmann und **Dr. Albert Neuburger**
Privatdozent an der Universität Berlin
Herausgeber der „Elektrochemischen Zeitschrift" Berlin

Mit 12 Abbildungen

Zweite vermehrte Auflage

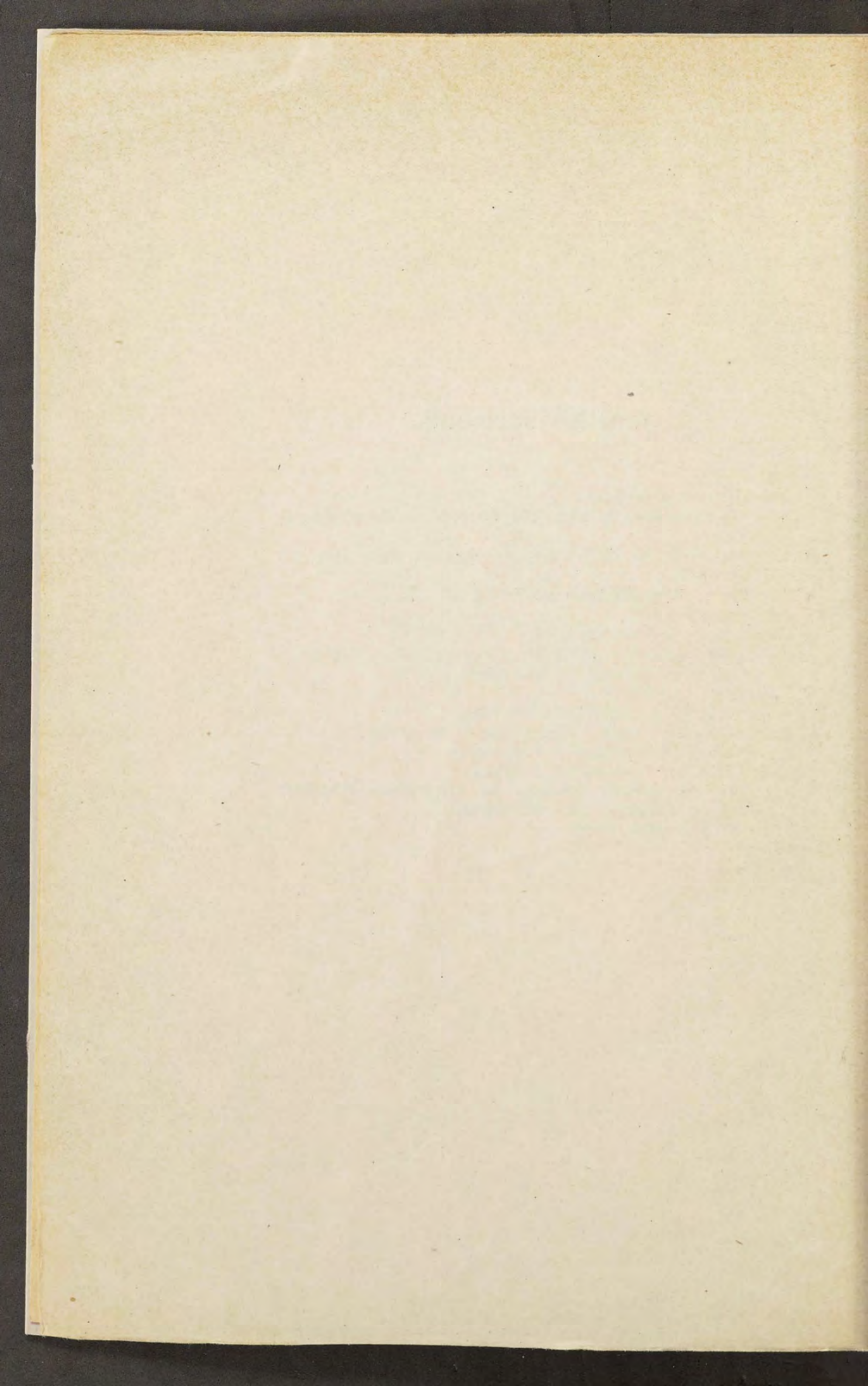




BERLIN W.
VERLAG VON M. KRAYN
1918

ROSENTHAL & Co., BERLIN NW. 21, ALT MOABIT 105

Inhalts-Verzeichnis.



Vorwort.

Der neueste Erfolg der Chemie der hohen Temperaturen, die gelungene Erzeugung synthetischer Edelsteine, hat nicht verfehlt, in den weitesten Kreisen berechtigtes Aufsehen zu erregen. Von vielen Seiten wurde der Wunsch laut, über die Verfahren zur Herstellung, sowie über die zur Unterscheidung künstlicher und natürlicher Steine gefundenen Methoden Näheres zu erfahren. Die über den Gegenstand erschienene Literatur ist aber so zerstreut, daß nur wenige imstande sein werden, sie zu beschaffen. Außerdem aber ist sie zum Teil derartig streng wissenschaftlich gehalten, daß ein Verständnis ihres Inhalts außerhalb der engeren Fachkreise, also derjenigen der Chemiker und Physiker, als ausgeschlossen erscheinen mußte.

Das vor kurzem erschienene Werkchen von Boyer enthält nun eine gedrängte Darstellung des Stoffes, die nicht nur in allgemeinverständlicher Weise geschrieben ist, sondern auch durch den geschichtlichen Überblick, den sie bot, als wertvoll bezeichnet werden muß, was wohl hauptsächlich dem Umstand zuzuschreiben ist, daß die Arbeiten einer Anzahl deutscher Forscher in Frankreich wenig bekannt zu sein scheinen. Die Unterzeichneten entschlossen sich deshalb zu einer Übersetzung des Boyerschen Werkes sowie zu einer Ergänzung derjenigen Teile, die in diesem fehlten, und hoffen auf diese Weise nunmehr ein abgeschlossenes Ganzes geschaffen zu haben, das die Frage der synthetischen Edelsteine kurz, aber dennoch erschöpfend und in allgemeinverständlicher Weise behandelt.

Die Bearbeitung wurde in der Weise vorgenommen, daß Dr. Großmann die Übersetzung übernahm, während Dr. Neuburger die Ergänzungen einschaltete und anfügte.

Berlin, im Mai 1910.

Die Herausgeber.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage ist das Interesse für die synthetischen Edelsteine in der Technik auch beim großen Publikum noch erheblich gewachsen. Mehr und mehr ist aber auch die wirtschaftliche Bedeutung der synthetischen Edelsteine gestiegen, deren Ansehen in der Öffentlichkeit auch durch die heftigen Angriffe, die von verschiedenen Juwelieren gegen sie erhoben worden sind, nicht hat erschüttert werden können.

Jedenfalls erschien es aber im Interesse der Aufklärung und auch im Interesse der jungen aufblühenden Industrie notwendig, in einem wirtschaftlichen Schlußkapitel auch die gegen die Verwendung dieser schönen Produkte des chemischen Gewerbefleißes erhobenen Angriffe näher einzugehen. Auch der technische Teil des Buches bringt einige Ergänzungen gegenüber der ersten Auflage. Dem hauptsächlichen Zweck des Buches, als allgemeinverständliches Einführungswerk in das Gebiet der synthetischen Edelsteine zu dienen, dürfte dadurch ebenfalls entsprochen sein.

Berlin, April 1918.

Die Herausgeber.

I. TEIL.

Die Synthesen des Rubins und Versuche zur Darstellung des Saphirs.

Abgesehen vom Diamant, der aus reinem Kohlenstoff besteht, enthalten die meisten Edelsteine als wesentlichen Bestandteil Aluminiumoxyd, das in wasserfreier, kristallisierter Form den Namen Korund führt. Der Korund findet sich nicht nur in farbloser Form in der Natur, sondern er kommt auch vielfach farbig vor, und je nach dem Metalloxyd, dessen Anwesenheit als die Ursache jener Färbung anzusehen ist, unterscheidet man in der Mineralogie den roten Rubin, den blauen Saphir, den grünen orientalischen Smaragd und den gelben orientalischen Topas, sowie einige andere Varietäten, die jedoch als Juwelen weniger geschätzt werden. Zurzeit werden von allen natürlich vorkommenden Korund-Varietäten unbedingt der Rubin und der Saphir am meisten geschätzt, und diese Schätzung beruht einerseits auf dem Glanze, andererseits auf der verhältnismäßigen Seltenheit dieser Edelsteine.

Schon früher machte man sich daran, in den Laboratorien diese Edelsteine auch künstlich herzustellen. Man brachte Aluminiumoxyd bei Gegenwart eines farbigen Oxyds zum Schmelzen und versuchte durch vorsichtige Abkühlung aus der Schmelze Kristalle zu gewinnen. So stellten bereits im Jahre 1857 Gaudin und 1850 an Sénarmont ihre ersten Versuche über die Synthese des Korunds an. Ungefähr in der gleichen Zeit erhielt Ebelmen, der Direktor der Sèvres-Manufactur, mikroskopisch kleine Rubinkristalle durch Erhitzen einer Mischung von Aluminiumoxyd, Borsäure und Chromoxyd im Porzellanofen. Auch Henri Sainte-Claire Deville und Caron konnten bereits kleine Rubinkristalle in Blättchenform gewinnen, als sie dampfförmige, wasser-

freie Borsäure auf Aluminiumchlorid einwirken ließen. Im Verlauf ihrer Untersuchungen fanden sie zufällig auch manchmal Saphirkristalle, deren Entstehung sie sich jedoch nicht erklären konnten.

Im Jahre 1865 beschäftigten sich Debray und Hautefeuille mit demselben Problem, aber erst Frémy gelang es, mit Unterstützung seiner Assistenten Feil und Verneuil in seinen von 1877 bis 1890 durchgeführten Versuchen die Frage auch praktisch zu lösen.

Das erste Verfahren, welches Frémy und Feil anwandten, bestand darin, daß zuerst ein Bleialuminat, eine chemische Verbindung von Bleioxyd und Aluminiumoxyd, gebildet wurde. Auf dieses Bleialuminat ließ man dann Kieselsäure einwirken, um das Aluminiumoxyd in Freiheit zu setzen, das unter diesen Bedingungen leicht kristallisierte. So erhielten die französischen Chemiker Rubine, als sie der Schmelze 2—3 % doppeltchromsaures Kali hinzusetzten, und Saphire, als sie das Kaliumbichromat durch ein wenig Kobaltoxyd, das bekanntlich auch Glasflüsse blau färbt, ersetzten. Leider aber wurden auch häufig an Stelle schöner Kristalle leicht zerreibliche Blättchen erhalten, die natürlich als Edelsteine keinen Wert besaßen.

In einer zweiten Reihe von Untersuchungen brachten Frémy und sein Mitarbeiter Verneuil, der heute am Conservatoire des Arts et Métiers zu Paris tätig ist, das Aluminiumoxyd bei sehr hoher Temperatur zur Kristallisation, indem sie als Flußmittel einen Zusatz von Fluorbaryum und etwas Ätzkali benutzten. Durch eine sehr geschickte Versuchsanordnung gelang es ihnen, die Luftzirkulation in dem benutzten Schmelztiegel aufrecht zu erhalten. Sie erhielten so prachtvolle durchsichtige rhomboedrische Kristalle, welche sich leicht in Rosettenform schleifen ließen.

Immerhin waren die erhaltenen Kristalle noch zu klein, um als Edelsteine in der Praxis eine bedeutende Rolle zu spielen.

Im Jahre 1882 erschienen in der Schweiz hergestellte Rubine von vorzüglicher Qualität, welche damals großes Aufsehen erregten. Sie waren von einem Chemiker namens Diner Wyse hergestellt worden, der sein Darstellungsverfahren mehrere Jahre lang geheim

zu halten wußte. Er stellte Rubine, wie man später erkannte, durch Zusammenschmelzen von Rubinresten dar und verkaufte sie sehr vorteilhaft, das Karat zu 100—150 Frcs., obwohl diese Steine den großen Fehler aufwiesen, daß sie beim Schleifen leicht zerbröckelten. Nach den Angaben des französischen Chemikers F r i e d e l wiesen die genannten Rubine a l l e E i g e n s c h a f t e n der n a t ü r l i c h e n R u b i n e auf, nur war ihre Dichte etwas geringer, nämlich 3,99, und außerdem enthielten sie manchmal gasförmige Einschlüsse; was jedoch ihren Glanz und ihre sonstigen optischen Eigenschaften betraf, so ließen sich w e s e n t l i c h e U n t e r s c h i e d e gegenüber den natürlichen Rubinen n i c h t finden.

Kurze Zeit darauf gelang es dem Chemiker M a i c h e, sehr große Rubinkristalle herzustellen, die jedoch trübe und fleckig waren und als Edelsteine selbstverständlich nicht in Betracht kamen.

Im Jahre 1895 brachte ein anderer französischer Forscher, namens M i c h a u d, die sogenannten „rekonstruierten" Rubine heraus, welche nach dem in folgendem beschriebenen Verfahren im Großen hergestellt wurden.

Man brachte den ersten Rubin, den man vergrößern wollte, in einen Platintiegel, der sich in der Mitte einer sich drehenden Platte befand und erhitzte die ganze Vorrichtung im Knallgasgebläse bis auf 1800 °. Dann brachte ein Arbeiter nach und nach kleine Rubinreste an die Flamme, um die weißglühende Kugel so weit zu vergrößern, bis sie die gewünschte Größe erreicht hatte. Die kleinen Stückchen, welche man nach und nach hinzufügte, schmolzen zusammen und kristallisierten schließlich mit den ursprünglich vorhandenen Rubinkristallen zu einer homogenen Masse aus, welche sich bequem schleifen ließ.

Das Verfahren von M i c h a u d erforderte unbedingt eine nicht unbeträchtliche Geschicklichkeit. Auch hier kam es oft genug vor, daß die Kristalle beim Abkühlen zersprangen. Diese Schwierigkeiten bei der Herstellung erklären es, daß auch der sogenannte rekonstruierte Rubin immer noch 12 Frcs. pro Karat kostete. In Paris stellte man täglich bis 1000 Karat Rubinen auf diese Weise her, welche in Deutschland, Amerika und Indien Absatz fanden;

auch kam es manchmal vor, daß diese Rubine in dem Heimatlande der natürlichen Edelsteine mit den dort vorkommenden Rubinen vermischt wurden und als „echte" Rubine dann wiederum sehr leicht und zu höheren Preisen Absatz fanden. Da mit der Zeit diese Tatsachen auch in weiteren Kreisen bekannt wurden, so sank auch der Preis dieser „echten" Rubine ganz bedeutend.

Unterdessen hatte Verneuil seine Versuche zur Herstellung von Edelsteinen allein und mit Unterstützung anderer Chemiker fortgesetzt, unter denen sein Schüler Marc Paquier besonders genannt werden muß. Es gelang ihm durch Glanz und Härte besonders ausgezeichnete Rubine herzustellen, welche seit 1902 unter dem Namen „synthetische oder künstliche Rubine" (rubis scientifiques) in den Handel gekommen sind.

Zu der Herstellung dieser chemisch und physikalisch von den natürlichen Rubinen kaum zu unterscheidenden Kristalle benutzte er das in folgendem kurz beschriebene Verfahren:

Er schmolz zuerst chromhaltiges Aluminiumoxyd in demjenigen Teil einer Leuchtgasflamme, der an Wasserstoff und an Kohlenstoff am reichsten war. Hierdurch erreichte er eine vollständige Klärung der Schmelze und vermied besonders das schädliche Aufwallen. Um nun die erhaltenen Kristalle zu vergrößern, wurden mehrere Schichten übereinandergelegt. Hierdurch wurde erreicht, daß die Masse nach und nach beim Erkalten fest wurde und ihre Durchsichtigkeit behielt. Die geschmolzene Tonerde darf nur an einer Spitze in Berührung mit der Vorrichtung kommen, in welcher der Schmelzprozeß vor sich geht. Nach dem Verfahren von Verneuil, das weiter unten ausführlich beschrieben wird, wird jedenfalls die Anzahl der Brüche auf ein Minimum reduziert.

Die Schmelzung der Tonerde führte Verneuil mit einem vertikalen Gebläse (Abb. 1) aus, welches mit Leuchtgas und Sauerstoffgas gespeist wurde. Bei dieser Versuchsanordnung wird die Flamme auf ein Stativ gerichtet, das durch eine nicht angezogene Schraube von unten nach oben beweglich gemacht ist. Diese Vorrichtung gestattet dem Arbeiter, die geschmolzene Masse von dem Lötrohr nach der Fläche *R* hin zu entfernen. Die Bildung über-

einanderliegender dünner Schichten am Kristall führte Verneuil mit Hilfe einer Methode aus, die er als „semage“ (wörtlich „Aussaat“) bezeichnete. Sie bestand kurz in folgendem:

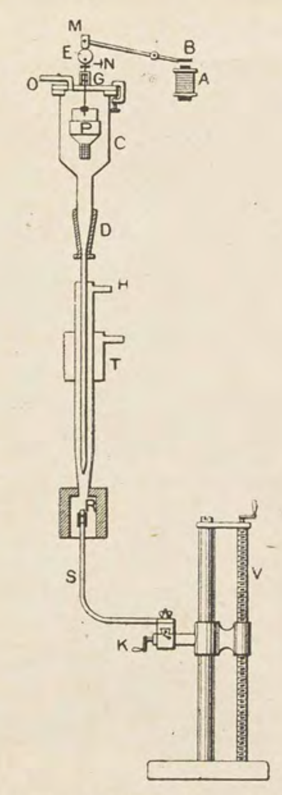


Abb. 1. Durchschnitt durch das von Verneuil zur Synthese des Rubins angewendete Gebläse.

Das chromhaltige Aluminiumpulver wird durch den Sauerstoffstrom mit fortgerissen. Zu diesem Zwecke bringt man die feingepulverte Substanz in einen zylindrischen Korb *P*, dessen aus Messing bestehender unterer Teil in einem kleinen Zylinder endigt, der seinerseits aus einem feinen Drahtgewebe von 20 mm Durchmesser und ungefähr 45 mm Länge besteht. Um nun eine regel-

mäßige Verteilung des feinen Tonerdestaubes zu bewirken, ist der größere, die eben beschriebene Vorrichtung umgebende Zylinder *C* durch einen Deckel geschlossen, in welchem das Einleitungsrohr *O* für den Sauerstoff einmündet und an dem gleichzeitig die aufgehängte Stange des Korbes befestigt ist, die durch die Zugführung *G* hindurchgeht. Diese Stange endigt in einem vertikalen Bügel, der eine exzentrisch befestigte Scheibe *E* trägt und diese auf einer horizontalen Achse festhält: ein gezähntes Getriebe an dieser kann eine rotierende Bewegung übertragen und wird von der Schraube *N* geregelt. Das Pulver wird infolge der durch diese Vorrichtungen bewirkten leichten Erschütterungen durch das Drahtgewebe durchgesiebt und fällt in das Mittelrohr. Hier trifft es auf den Sauerstoffstrom und gleichzeitig in die Mitte des Wasserstoffstrahls und endet in der Tragevorrichtung *R*. Verneuil und die Industriellen, welche sein Verfahren jetzt praktisch durchführen, haben später noch das Sieben des Pulvers durch eine kleine elektrische Vorrichtung verbessert, die von einem vertikalen Elektromagneten *A* gebildet wird. Die Eisenblechtafel *B* senkt sich bei jedem Durchgang des Stromes und läßt den Hammer *M* auf dem Amboß *E* niederfallen, wodurch der Stromkreis unterbrochen wird.

Der Ofen, in dem der Schmelzprozeß durchgeführt wird, besteht aus einem mit einer Öffnung versehenen Tonzylinder, dem gegenüber sich eine kleine Blechtür befindet, welche mit Glimmer belegt ist. Man kann dieselbe zwischen den vertikalen Riefen, die an der Ofentür angebracht sind, hin- und herschieben.

Die Fläche *R*, welche die geschmolzene Tonerde aufnimmt, wird durch einen Tonzylinder von 3—4 mm Durchmesser gebildet, der in einer Platinzwinge eingeschlossen ist. Diese besitzt eine Länge von 30 mm und ist am Ende eines rechtwinklig gebogenen Eisenrohres *S* befestigt. Letzteres läuft am anderen Ende in eine kleine horizontale Platte aus, die durch eine Schraubenmutter auf die Regulierschraube *K* gepreßt wird. Das Spiel dieser beiden Bewegungen ermöglicht eine genaue Einstellung des Tonzylinders im Beginn eines jeden Versuches. Die Mündung des Gebläses betrug

bei den Versuchen von Verneuil 2 mm im Durchmesser und bestand am Ende aus Messing.

Zur Zulassung des Leuchtgases genügt ein gewöhnlicher Hahn; der Druck des Leuchtgases muß während der ganzen Versuchsdauer unverändert der gleiche bleiben. Zur Bestimmung des

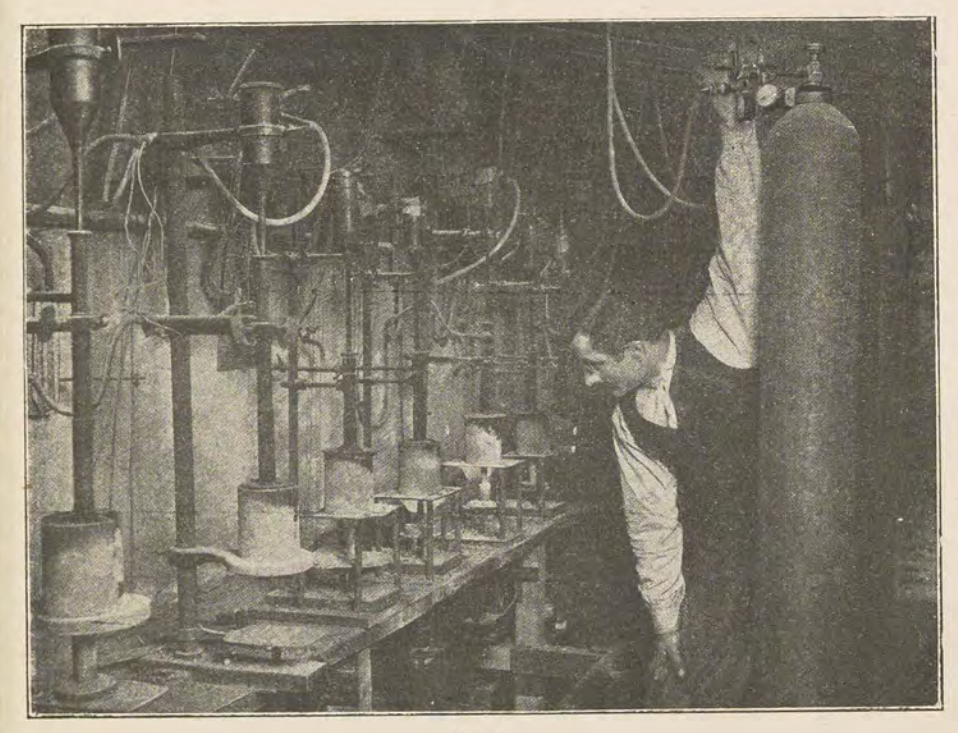


Abb. 2.

Druckes diente ein sehr empfindliches Wassermanometer. Außerdem ist es notwendig, daß der Chemiker den Sauerstoffstrom ständig regelt und den Schmelzprozeß aufmerksam überwacht. Seine Augen muß er natürlich durch dunkle Brillengläser sorgfältig schützen. Nach dem oben beschriebenen Verfahren erfordert eine Rubinschmelze 100—110 l Sauerstoff pro Karat.

Zur Herstellung reiner Tonerde empfiehlt Verneuil reinen Ammoniakalaun in destilliertem Wasser aufzulösen und zu der Lösung eine geringe Menge Kaliumchromalaun hinzuzufügen. Die Lösung wird dann zum Kochen gebracht und in sehr verdünnte Ammoniaklösung gegossen. Nach 1—2 Stunden bringt man den gelatinösen Niederschlag auf ein Koliertuch, läßt ihn abtropfen und wäscht ihn gründlich aus. Den ausgewaschenen Niederschlag läßt man entweder einige Tage an der Luft stehen oder man trocknet ihn vorsichtig bei höherer Temperatur und erhält endlich durch Erhitzen desselben auf Kirschrotglut das wasserfreie, chromoxydhaltige Aluminiumoxyd $Al_2 O_3$. Zweckmäßig beträgt der Chromoxydgehalt ungefähr 2 %. Das trockene Gemisch der beiden Oxyde wird in einer Mühle fein zerrieben und durch ein Haarsieb geschüttelt.

Das Verfahren von Verneuil wird in der Nähe von Paris auch im großen technisch durchgeführt. Die Photographie zeigt das Laboratorium von Alexandre in Sarcelles im Departement Seine et Oise. Man sieht auf der Abbildung (Abb. 2), daß ein einziger Arbeiter eine große Zahl, 10—12 Apparate, überwachen kann. Er braucht nur ab und zu den Hahn der Gaszylinder zu öffnen, um eine Temperatur von 1800—2000° zu erzielen. In jedem der einzelnen Gebläse reißt der Gasstrom den Tonerdestaub mit sich, der in Berührung mit der Flamme sich in kleine, weißglühende Tröpfchen verwandelt. Einige dieser Tröpfchen fallen auf einen Platinbecher, der an einer Stange befestigt und den ein Mantel von feuerfestem Material gegen Wärmeverluste schützt. Der Isoliermantel besteht aus zwei Teilen, die sich einander nähern lassen. In ihrer Mitte ist ein Spalt angebracht, damit der Arbeiter den Fortschritt der Reaktion verfolgen kann.

Beim Abkühlen kristallisiert dann die Tonerde, und die Kristallmasse vergrößert sich und zeigt die Form einer Birne. (Vgl. Fig. 3.) Ein jedes der Knallgebläse liefert ungefähr 10 Karat in der Stunde, und man kann einzelne Steine bis zu 80 Karat Größe erhalten. Sobald die Probesteine die gewünschte Größe erreicht haben, löscht man schnell die Flamme. Hierdurch tritt eine plötz-

liche Erstarrung und gleichzeitig eine Erhärtung der Masse ein, wodurch die spätere Bearbeitung erleichtert wird.

Wenn die Schmelze richtig durchgeführt worden ist, läßt sich die Spitze des Rubins leicht abtrennen, und der Kristall springt fast genau in zwei Teile. (Tritt die Spaltung an einer falschen Stelle ein,

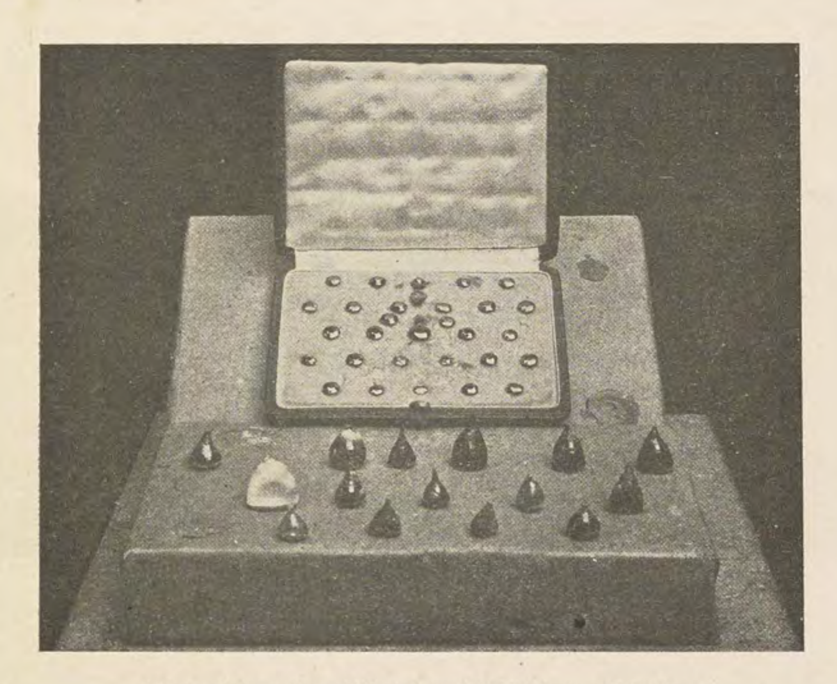


Abb. 3. Rohe und geschliffene künstliche Rubinen und Saphire.

so wird er vielfach rissig.) Dann geht man dazu über, die einzelnen Teile zu schleifen. Hierdurch geht mindestens das halbe Gewicht des erhaltenen Rubins verloren. Das Schleifen besteht aus zwei getrennten Vorgängen, die beide mit den gleichen Instrumenten ausgeführt werden, nämlich dem eigentlichen Schleifen und dem Polieren. Der Arbeiter beginnt damit, den Rubin in einen besonderen Kitt einzufassen, der auf einem Stab ruht, dann bringt er den Edelstein

auf einen Schleifstein, der mit rohem Pulver bestreut ist. Das Polieren gibt dem synthetischen Rubin den Glanz und die Durchsichtigkeit wieder zurück, die er beim Schleifen verloren hat. Es geschieht auf einem bronzenen, mit feuchtem Tripel bestreuten Schleifstein. Die häufigsten Formen, in welchen der Rubin in geschliffenem Zustand in den Handel kommt, sind aus der Abb. 4 ersichtlich.

So war die Lage dieser Industrie, als am 16. November 1908 Louis Paris vom Institut Pasteur der Akademie der Wissenschaften mitteilte, daß es ihm gelungen sei, auch den Saphir

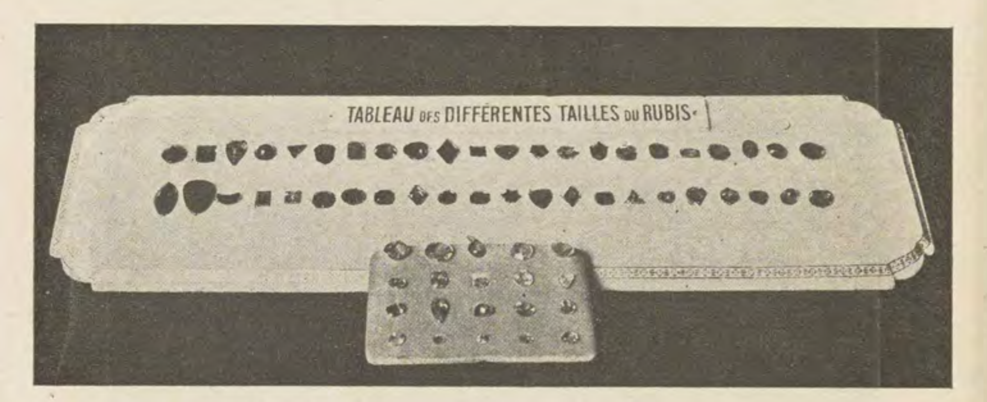


Abb. 4. Die hauptsächlichsten Formen von geschliffenen Rubinen.

künstlich herzustellen. Bis dahin hatte man die Schwierigkeiten, dem Aluminiumoxyd andere Substanzen als Chrom beizumischen, nicht überwinden können, da die Tonerde bei der Kristallisation alle übrigen Stoffe wieder unverändert ausschied. Paris gelang es jedoch, diese Schwierigkeiten zu beseitigen, indem er 1—2 % Kalk und Magnesia zum geschmolzenen Aluminiumoxyd hinzusetzte, wodurch das leichte Kristallisieren verhindert wurde. Mit Hilfe dieses Zusatzes gelang es nun, dem amorphen Schmelzfluß Kobaltoxyd und andere farbige Substanzen beizumischen, wodurch eine tiefe Blaufärbung erzielt wurde.

Der künstliche Saphir wird in der Fabrik von Disclyn in Boulogne sur Seine (Abb. 5) hergestellt. Bei seiner Gewinnung werden die oben genannten Materialien fein gemischt in einem Ofen auf 1700° erhitzt. Das geschmolzene Pulver wurde dann in einem Behälter, wie ihn die Abbildung zeigt, oberhalb des Sauerstoffgebläses gebracht. Im ganzen kommen bei der Saphirdarstellung

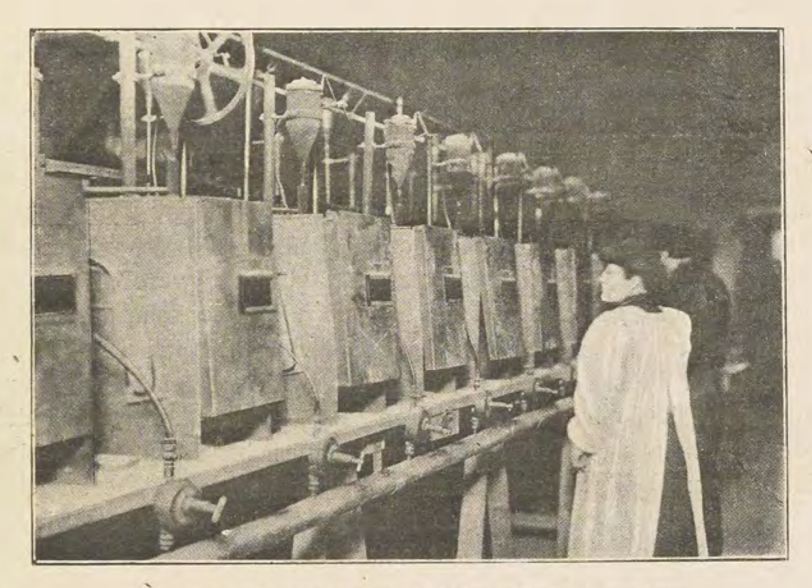


Abb. 5. Die Fabrikanlage von M. Disclyn in Boulogne sur Seine.

dieselben Prinzipien zur Wirkung wie bei der Rubingewinnung, kleine Unterschiede zeigen sich nur bei der angewandten Apparatur. Bei der Saphirherstellung wird jeder Apparat durch einen Blechkasten isoliert und besitzt ein rotes Glasfenster, durch welches der Arbeiter das Anwachsen der Kristalle überwachen kann. Ein jeder dieser Apparate liefert bei neunstündiger Arbeitszeit ungefähr 60 Karat Saphir. Die durchschnittliche Größe der gewonnenen Steine beträgt 5—10 Karat, jedoch gelingt es auch, Steine bis zu 80 Karat zu erhalten.

Während der künstliche Rubin genau die gleichen Eigenschaften wie der natürlich vorkommende aufweist, weicht der künstliche Saphir von dem natürlichen etwas ab[1]). Nach einem Bericht der „Science pour tous[2])" besitzt der künstliche Saphir immer noch einen Wert von 27 M. pro Karat. Er ist also erheblich billiger als der indische Saphir, dessen Karat zwischen 80 M. und 240 M. bewertet wird. Der künstliche Rubin erscheint jedenfalls chemisch und optisch durchaus mit dem natürlichen Rubin als identisch. Allerdings enthalten manche, jedoch nicht alle Kristalle, Luftbläschen, die durch die Lupe oder das Mikroskop erkennbar sind und unregelmäßig zwischen der ganzen Masse verteilt sind. Diese „Kröten", wie sie die Juweliere nennen, sind deutlich kugelförmig, während die Gasbläschen des natürlichen Rubins ein ganz anderes Aussehen zeigen. Andererseits ist die Kristallbildung beim künstlichen Rubin nicht immer dieselbe wie beim natürlich vorkommenden, es muß jedoch darauf aufmerksam gemacht werden, daß besonders schöne Exemplare der künstlichen Rubine keine derartigen feinen Unterschiede gegenüber den natürlichen aufweisen. Nach der Ansicht des französischen Geologen Lacroix erscheint es jedenfalls unmöglich, mit Sicherheit einen von Luftbläschen freien, tadellosen, synthetischen Rubin von einem natürlichen zu unterscheiden. Nach seinem Dafürhalten ist auch der sehr kenntnisreiche Juwelier in solchen Fällen nicht in der Lage, seiner Ansicht mehr als eine gewisse Wahrscheinlichkeit beizulegen.

Die von Paris hergestellten Saphire besitzen dagegen nicht die gleiche chemische Zusammensetzung und die gleiche Dichte wie die natürlichen Saphire. Auch in der Härte sind hier geringe Unterschiede nachweisbar.

Nach der Angabe von Verneuil rührt die blaue Farbe der künstlichen Saphire von einer künstlichen Mischung von Kobaltoxyd und Eisenoxyd her. Es handelt sich in diesem Falle also um eine sehr wohlgelungene Ähnlichkeit und eine einfache Nachahmung

---

[1]) Vergleiche jedoch Verneuil, Comptes rendus, 17. Januar 1910 und Seite 41 dieses Buches.

[2]) Bd. I, Nr. 6 vom 20. Dezember 1908.

der Farbe des Saphirs, in dem selbst man übrigens niemals Kobaltoxyd gefunden hat. Außerdem könnte der natürlich stets in kristallischer Form vorkommende Saphir niemals durch Kobaltoxyd gefärbt sein, denn nach der Darstellung von Paris läßt sich ja die Blaufärbung durch Kobaltoxyd nur bei amorpher, geschmolzener Tonerde hervorbringen. (Man vergleiche hierzu die neueren Angaben auf Seite 41 dieses Buches.)

II. TEIL.

Die künstliche Herstellung des Quarzes, Opals und des Smaragds.

Wenn auch der Quarz SiO_2 nicht als ein eigentlicher Edelstein anzusehen ist, so spielen doch einige seiner Varietäten, z. B. der Amethyst und das Katzenauge, eine gewisse Rolle als Schmucksteine.

Sénarmont erhielt zuerst im Jahre 1850 mikroskopisch kleine Quarzkristalle; er erhitzte einige Tage hindurch in einer zugeschmolzenen Glasröhre gallertartige Kieselsäure mit kohlensäurereichem Wasser bis auf 350°. An Stelle der Kohlensäure kann bei diesem Versuche auch etwas Salzsäure verwendet werden. Die erhaltenen Quarzkriställchen waren ebenso zusammengesetzt wie der natürlich vorkommende Quarz. Auch in kristallographischer und optischer Hinsicht ließen sich keine Unterschiede bemerken; die Kristalle zeigten sogar die für den Quarz so charakteristischen Querstreifen.

Sieben Jahre später erhielt Daubrée beim Erhitzen von Wasser aus Plombière in Glasröhren auf 320° einen kristallinischen Absatz an der Wandung der Gefäße, der aus Quarzkristallen und Wollastonit, kieselsaurem Kalk ($CaSiO_3$), bestand.

Im Jahre 1878 gelang es Hautefeuille, den Quarz auch auf trockenem Wege künstlich herzustellen. Er schmolz amorphe Kieselsäure mit Natriumwolframat zusammen und hielt die Temperatur von 900° einige Wochen lang konstant. Unter diesen Umständen trat eine Umwandlung des amorphen Siliciumdioxyds in Quarzkristalle ein, die ebenfalls in chemischer und physikalischer Hinsicht durchaus den natürlichen Quarzkristallen entsprachen. Zwei Jahre später erhielt derselbe Forscher durch Zusammenschmelzen

von Aluminiumoxyd und amorphem Siliciumdioxyd in Gegenwart von Phosphaten oder Alkalifluoriden auf 700° neben Orthoklas-Kristallen auch Quarz. In einer anderen Versuchsreihe gelang ihm die Darstellung von Quarz aus Kieselfluorwasserstoffsäure, deren Lösung in einem hermetisch verschlossenen Platinrohr auf 200° erhitzt wurde. In Gemeinschaft mit Margottet erhielt endlich derselbe Chemiker Quarzkristalle durch Zusammenschmelzen von Siliciumdioxyd mit Lithiumchlorid und etwas Lithiumoxyd bei Dunkelrotglut. Bei heller Rotglut dagegen wurde unter diesen Bedingungen der Tridymit, die zweite kristallisierte Modifikation des Siliciumdioxyds erhalten, welche sich vom Quarz kristallographisch leicht unterscheiden läßt[1]). Sehr schön ausgebildete Quarzkristalle hatten übrigens schon etwas früher Friedel und Sarasin erhalten. Diese Forscher arbeiteten mit einer Lösung von Kieselsäure in stark verdünnter Kalilauge in einem zugeschmolzenen Rohr, das bis auf Dunkelrotglut erhitzt wurde. Bei einem anderen Versuch setzten sie noch etwas Tonerde hinzu und gewannen auf diese Weise kleine, wohl ausgebildete bipyramidale Quarzkristalle neben Feldpatkristallen.

Die Synthese des Opals oder der wasserhaltigen Kieselsäure ($SiO_2 + nH_2O$) wurde ebenfalls von einigen Mineralogen mit Erfolg unternommen.

Zuerst scheint sich Ebelmen mit dieser Frage beschäftigt zu haben, dem es gelang, durch Zersetzung von Kieselsäureäther in der Wärme die gelatinöse Form des Kieselsäurehydrats zu erhalten, welche auch als Hydrophan bezeichnet wird. Beim Eintauchen dieser Varietät in Wasser wird dieselbe aber schön durchscheinend und gleicht dann im wesentlichen dem natürlichen Opal. Auch durch Zersetzung des Kieselsäureäthers durch feuchte Luft gelang es, eine kolloidale Kieselsäure zu erhalten, welche ebenfalls mit dem Opal identisch war.

---

[1]) Näheres siehe im Handbuch der anorg. Chemie von Gmelin-Kraut unter SiO_2 und in dem Abschnitt: „Silicium“ des Abeggschen Handbuches der anorg. Chemie, Bd. III, 2. Abteilung S. 325, woselbst auch noch einige weitere Synthesen nichtfranzösischer Forscher angeführt sind.

Später versuchten noch mehrere Forscher, den Opal künstlich herzustellen, und zwar auf nassem Wege. Sie ließen zu diesem Zwecke verschiedene Reagentien auf die wässerigen Lösungen der Alkalisilikate einwirken.

Becquerel benutzte im Jahre 1853 kieselsaures Kali und behandelte es mit Gipsstückchen unter Druck in einem verschlossenen Gefäß. Beim Erhitzen dieser Mischung wurde eine wasserhaltige Kieselsäure erhalten, welche härter als Glas war. Auch durch Erwärmen von amorpher Kieselsäure mit Kaliumsilikat, ebenfalls in einer zugeschmolzenen Röhre unter Druck, erhielt er doppeltbrechende irisierende Blättchen, welche alle Eigenschaften des Opals aufwiesen. Zu dem gleichen Ergebnisse kam er auch, als er im Jahre 1868 Salzsäure sehr langsam auf die wässerigen Lösungen der Alkalisilikate wirken ließ.

Drei Jahre später setzte Frémy seine Versuche fort. Auch er ließ verschiedene Mineralsäuren langsam durch eine poröse Zelle hindurch auf Alkalisilikate einwirken, wodurch kristallinische Niederschläge erhalten wurden, welche ebenso hart wie Quarz waren, aber zum Unterschied von ihnen von einer kochenden Lösung von Alkalilauge leicht gelöst wurden.

1877 versetzte Monnier eine konzentrierte Lösung von Natriumsilikat vorsichtig mit einer verdünnten Oxalsäurelösung und ließ die Flüssigkeit mehrere Tage lang ruhig stehen. Nach einiger Zeit bildete sich eine sehr harte Kruste von wasserhaltiger Kieselsäure, die in kochenden Alkalilaugen leicht löslich war und die chemischen Eigenschaften des Hydrophans besaß.

Fouquet und Michel Lévy gelang es ebenfalls, Opalkügelchen zu gewinnen, indem sie in langsamem Strom Fluorwasserstoff und Wasserdampf über auf Rotglut erhitzte Kieselerde leiteten. Die mineralogische und optische Untersuchung dieser Kügelchen zeigte die gleichen Eigenschaften dieser Kristalle, wie die des natürlichen Opals.

Der Smaragd oder Beryll, ein Beryllium-Aluminiumsilikat (Be_3 Al Si_6 O_{10}), der in zinnhaltigen Gesteinen vorkommt, war schon im Jahre 1848 von Ebelmen rekonstruiert, wenn auch

nicht synthetisch hergestellt worden. Ebelmen erhitzte nämlich eine Menge Borsäure und natürlichen gepulverten Smaragd auf sehr hohe Temperatur. Er erhielt dann eine Schmelzmasse, aus der hexagonale Smaragdprismen leicht isoliert werden konnten. Als er zu dieser Schmelze etwas Chromoxyd hinzugefügt, erhielt er auch schöne smaragdgrüne Kristallindividuen.

Diese rein wissenschaftliche „Synthese" hat übrigens ebensowenig wie die des Opals bisher praktische Bedeutung gewonnen.

III. TEIL.

Die Synthese des Diamants.

Sehr zahlreiche Chemiker haben es schon versucht, in ihren Schmelztiegeln künstliche Diamanten herzustellen, und man kann sagen, daß eine außerordentlich große Arbeitsenergie darauf verwendet worden ist, um aus der Kohle diesen wertvollsten aller Edelsteine zu gewinnen.

Lavoisier bewies zuerst in einer sehr bemerkenswerten Untersuchung, daß der Diamant aus reinem, kristallisiertem Kohlenstoff bestehe. Wie aber entsteht der Diamant im Innern der Erde? Kann der Gelehrte jemals hoffen, selbst nur im kleinen die Reaktionen, welche sich im Innern der Erde während langer geologischer Perioden vollziehen, mit seinen unzureichenden Mitteln hervorzubringen?

Prüft man die Fundstätten der Diamanten, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die Kristallisation des Kohlenstoffs wahrscheinlich auf zwei ganz verschiedene Ursachen zurückzuführen ist.

Die Entstehung der Diamantminen am Kap beruhten sicher auf einem Lösungsvorgang, bei welchem der Kohlenstoff sich langsam aus geschmolzenen Metallmassen abgeschieden haben dürfte. Diese Minengebiete haben bisher auch die größten Mengen an Diamanten geliefert und werden bekanntlich auch heute noch erfolgreich ausgebeutet. Nach der Ansicht Moissans erklärt sich die geologische Entstehung dieser Diamanten auf folgende Weise:

Ums Jahr 1890 fand man in Canon Diablo in Arizona in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika einen Meteorstein, der 153 kg wog. In diesem Meteoriten entdeckte man mikroskopisch kleine Diamantkristalle, die Moissan auf künstlichem Wege ebenfalls

herzustellen versuchte, indem er bei hoher Temperatur und bei starkem Druck, wie weiter unten beschrieben, arbeitete.

Das Verfahren von Moissan besteht im Prinzip darin, daß der Kohlenstoff in einem elektrischen Ofen (Abb. 6) bei einer Temperatur, die er selbst auf 3000° angibt, aufgelöst wird. Man bringt dann die in einem Tiegel befindliche Schmelze plötzlich in kaltes Wasser oder in geschmolzenes Blei. Hierdurch tritt natürlich eine plötzliche Abkühlung ein. Da bei dieser Abkühlung die Oberfläche zuerst fest wird, bildet sie einen vollständigen Abschluß für die noch flüssige heiße innere Masse, die sich beim Abkühlen nicht

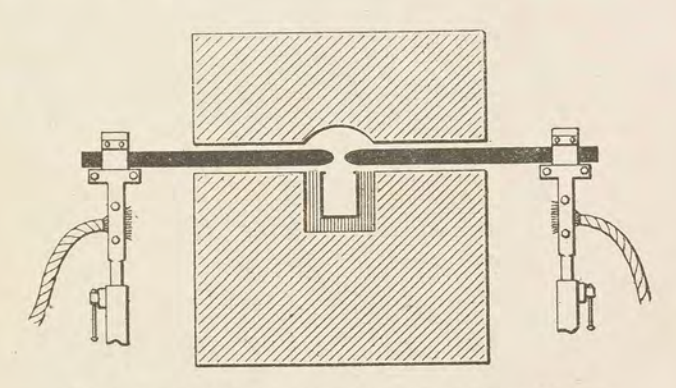


Abb. 6. Durchschnitt durch den elektrischen Ofen von Moissan.

mehr ausdehnen kann und infolgedessen einem sehr starken Druck unterliegt. Unter diesen Umständen nimmt der Kohlenstoff nicht die voluminöse Form des Graphits an, wie beim geschmolzenen Eisen aus dem Hochofen, sondern er kristallisiert als Diamant, der gegenüber dem Graphit eine erheblich größere Dichte besitzt.

Um aber eine so hohe Temperatur zu erzielen, in der sich z. B. Rubinen augenblicklich verflüchtigen, und in der gebrannter Kalk wie Wachs schmilzt, mußte Moissan einen besonderen elektrischen Ofen konstruieren. Derselbe besteht aus einem Block von gebranntem Kalk oder Magnesia, der wagerecht auseinandergeschnitten wurde, so daß der obere Teil als Deckel diente. Der

untere Teil besitzt zwei Längskanäle, welche die beiden Elektroden (Kohlenstäbe zur Zuleitung des elektrischen Stromes) aufnehmen sollen. Unter dem riesigen elektrischen Flammenbogen befindet sich im unteren Kalkblock eine Aushöhlung, in der ein Schmelztiegel steht, der die zu behandelnden Substanzen aufnimmt.

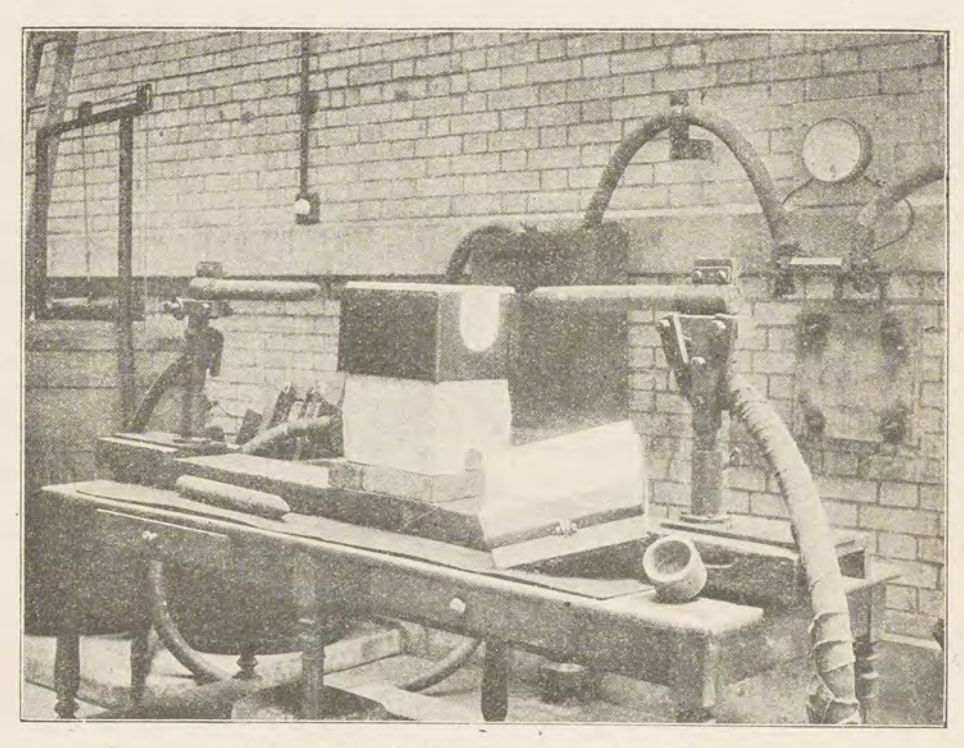


Abb. 7. Der elektrische Ofen, den Moissan zur Synthese des Diamanten benutzte. Der Ofen ist geöffnet; der Deckel und der Tiegel liegen auf dem Tisch.

Rückt man, wie in den Abbildungen 7 u. 8 ersichtlich, die Elektrodenkohlen einander näher, dann springt der Lichtbogen unter starkem Geräusch über und hohe Flammen schlagen zu beiden Seiten des Apparates heraus und verbreiten einen blendenden Schein. Eine sehr große Menge Elektrizität wird hier in Wärme

umgesetzt. Der Betrieb dieses von Moissan benutzten elektrischen Ofens kostete nicht weniger als 4—5 Frcs. pro Minute.

Mit Hilfe dieser ungeheuren Wärmeenergie konnte Moissan leicht Eisen bei Gegenwart von Kohlenstoff zum Schmelzen bringen, das den Kohlenstoff löste. Nachdem er dann die heiße Schmelz-

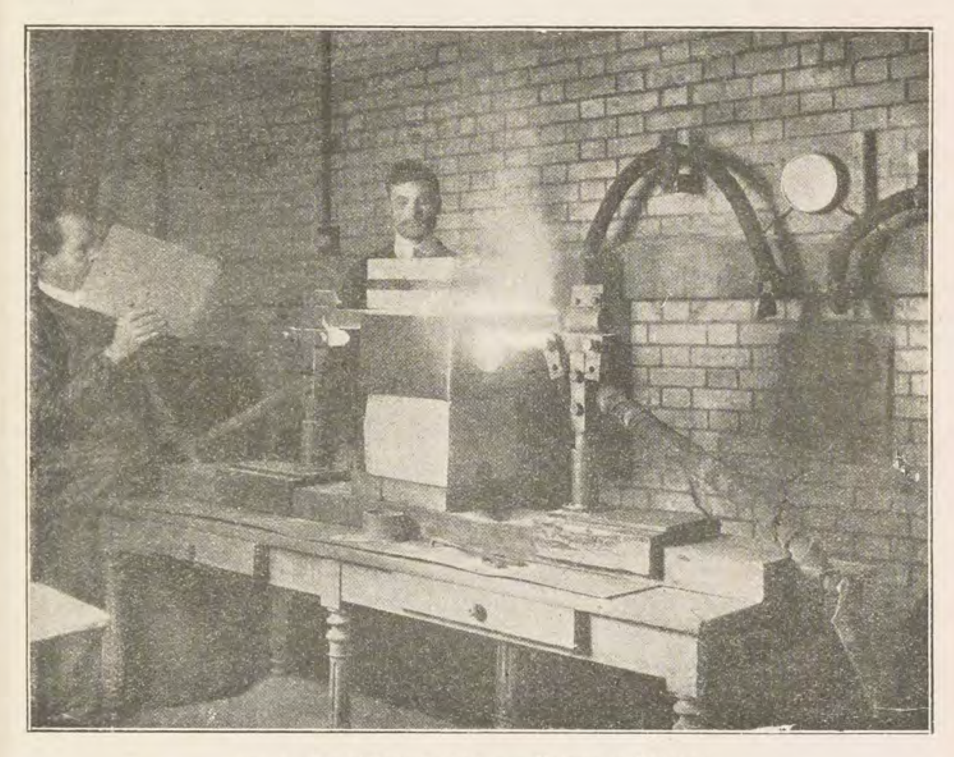


Abb. 8. Der elektrische Ofen von Moissan in Tätigkeit.

masse in Wasser getaucht hatte, bildete sich oben eine feste Metallschicht. Sobald nun die obere Schicht sich auf Dunkelrotglut abgekühlt hatte, wurde die Schmelze aus dem Wasser genommen und vollständig an der Luft erkalten lassen. Später benutzte Moissan an Stelle des Wassers ein flüssiges Bleibad, dessen nähere Berührung

mit der Schmelze die gewünschte Temperatur schneller als Wasser herbeiführte. Man entfernte dann die Diamanten aus der Schmelzmasse, indem man die Schmelze mit Salzsäure und Schwefelsäure behandelte. Um den Graphit aufzulösen, der sich ja auch bei dieser Arbeitsweise stets bildete, wurde der Rückstand mit rauchender Salpetersäure und chlorsaurem Kali behandelt. Man erhielt so einige Milligramm mikroskopisch kleiner Diamantkristalle, wozu man nicht weniger als 31 500 Watt verbrauchte. Diese „Laboratoriumsdiamanten" stellten sich also teurer als die natürlichen Steine. Selbstverständlich hatten diese Arbeiten Moissans auf die Bewertung der natürlichen Diamanten keinerlei Einfluß, so groß auch ihre wissenschaftliche Bedeutung anzusehen ist. Abb. 9—11 stellen eine Anzahl der von Moissan auf synthetischem Wege hergetellten Diamanten dar.

Uebrigens war Moissan nicht der erste, dem es gelungen war, Diamanten herzustellen, aber die Verfahren der früheren Forscher boten noch viel weniger Aussicht, künstliche Diamanten im großen herzustellen.

Schon im Jahre 1828 versuchte Gannal Diamanten auf folgendem Wege zu erhalten:

Er zersetzte Schwefelkohlenstoff mittels Phosphor, in der Hoffnung, daß der Schwefel sich mit diesem Elemente vereinigen und daß der bei dieser Reaktion frei werdende Kohlenstoff leicht kristallisieren würde. Das Resultat dieser Reaktion war ein weißes Häutchen, das mit kristallisierten Punkten besetzt war. Bei der Filtration durch Gemsleder blieben 20 Kristalle übrig, die groß genug waren, daß man sie mit einer Messerspitze in die Höhe heben konnte. Drei Kristalle besaßen die Größe eines Hirsekorns. Alle diese Kriställchen waren stark lichtbrechend und ritzten Stahl, während sie selbst von keinem anderen Material angegriffen werden konnten. Die Kristalle waren auch vollständig durchsichtig. Unter dem Mikroskop zeigten sie die für den Diamant charakteristischen Dodekaeder und beim Verbrennen hinterließen sie keinen Rückstand.

Im Jahre 1853 versuchte Despretz die Synthese des Diamanten auf einem anderen Wege durchzuführen. Er setzte einen

Zylinder aus reiner Kohle der dauernden Einwirkung des elektrischen Stromes aus, und zwar in einem Raume, der vorher luftleer gemacht

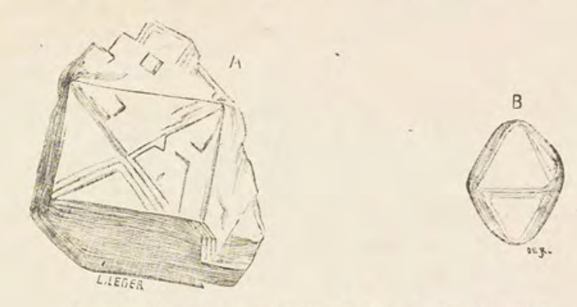


Abb. 9. Diamant aus granuliertem Eisen. Grösse 100 d.

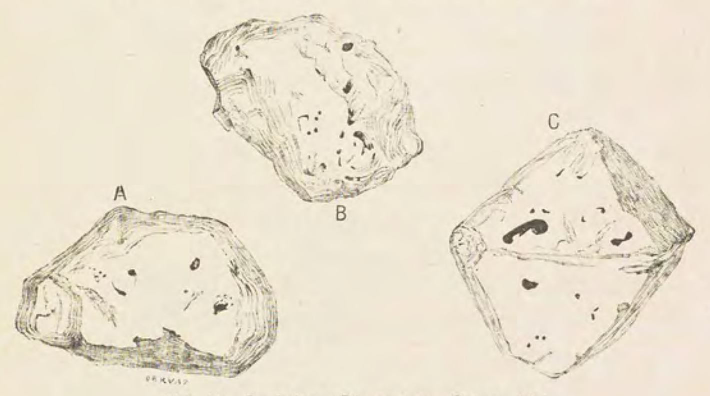


Abb. 10. Punktierte Diamanten. Grösse 80 d.

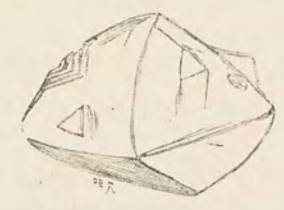


Abb. 11. Klarer, gut kristallisierter Diamant. Grösse 100 d.

worden war. Nach mehreren Monaten, während derer ein starker Induktionsstrom durchgeleitet worden war, sah man auf den Platinfäden, welche die beiden Enden des Zylinders umhüllten und aus

denen der negative Pol bestand, einen dünnen schwarzen Niederschlag. Bei der Betrachtung desselben unter dem Mikroskop, welches 30fach vergrößerte, konnte man kleine, glänzende schwarze Oktaeder erkennen, welche in jeder Hinsicht sich wie Diamantstaub verhielten.

Der Engländer Marsden erhitzte eine Mischung von Silber und Zuckerkohle 10 Stunden lang auf hohe Temperatur. Als er die geschmolzene Masse sich abkühlen ließ, fand er nach dem Auflösen des Silbers mittels Salpetersäure neben amorphem Kohlenstoff und Graphit auch oktaedrische Diamantkristalle, die zum Teil aber auch vollständig klar und durchsichtig waren und auf polarisiertes Licht wie Diamanten einwirkten.

Etwas später beschäftigte sich noch J. Ballantine Hannay aus Glasgow mit demselben Problem. Es gelang ihm, auf einem ähnlichen Wege wie Moissan sehr kleine Diamanten zu erhalten. Im Jahre 1880 fand er, daß ein Körper, der sich in fester Form aus einem gasförmigen Lösungsmittel ausscheidet, stets den kristallisierten Zustand annimmt. Wenn also der Kohlenstoff sich unter solchen Bedingungen auflösen ließe, so hätte man die Möglichkeit, stets Diamanten isolieren zu können. Doch fand Hannay aber, daß die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffes, mit denen er arbeitete, der Graphit, die Holzkohle oder der Ruß, von keinem Lösungsmittel angegriffen wurden. Aber diese Schwierigkeiten schreckten den englischen Forscher nicht zurück.

Er bemerkte, daß bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen in der Wärme unter starkem Druck, bei Gegenwart gewisser Metalle wie Magnesium oder Natrium, sich der Wasserstoff mit dem Metall vereinigte, während der Kohlenstoff in Freiheit gesetzt wurde. Zur Erzielung der hohen Temperatur und des für die Reaktion notwendigen enormen Druckes bediente sich Hannay schmiedeeiserner Röhren, welche auf Rotglut erhitzt wurden. In der Tat trat die vermutete Trennung der beiden Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff bei Gegenwart eines indifferenten Gases (Stickstoff) ein, und es bildeten sich tatsächlich zwar sehr kleine, aber klare und durchsichtige Diamanten.

Diese Kristalle Hannays besaßen dieselbe Härte und Dichte wie der natürliche Diamant. Sie ritzten Saphirkristalle und zeigten oktaedrische Formen. Beim Erhitzen verbrannten sie wie natürliche Diamanten, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Die Schwierigkeit bei den Hannayschen Versuchen bestand vor allem darin, erstens die notwendige hohe Temperatur zu erzeugen und Gefäße zu konstruieren, die stark genug waren, um Drucken von mehreren tausend Atmosphären Widerstand zu leisten. Wenn auch die von Hannay angewandten Röhren aus Schmiedeeisen bestanden, so zerbrachen doch neun von zehn während des Experiments. Für die praktische Gewinnung von Diamanten kann daher auch dieses gefährliche Verfahren nicht in Betracht kommen.[1])

Bis jetzt besitzen demnach alle Diamantsynthesen nur wissenschaftliches Interesse, aber vielleicht wird es eines Tages doch gelingen, diesen König der Edelsteine künstlich darzustellen, ohne dazu derartig hohe Temperaturen, wie bei den oben beschriebenen Versuchen, nötig zu haben. Diese Ansicht beruht auf Vermutungen mehrerer Geologen, welche glauben, daß die Diamantbildung vor allem unter dem Einfluß sehr starken Drucks, selbst bei relativ niedriger Temperatur, vor sich gegangen sei.

Betrachtet man alle bisherigen Versuche, die zur Synthese des Diamanten geführt haben, so muß man zugeben, daß bisher von einer Fabrikation im großen keine Rede sein kann, denn selbst jene kostspieligen Versuche Moissans führten stets nur zur Gewinnung von außerordentlich kleinen Kristallindividuen, welche als Schmucksteine niemals in Betracht kommen konnten. Bis jetzt hat jedenfalls die Mode auf dem Gebiete der Edelsteinverwertung mehr Revolutionen verursacht als die Chemie. Noch vor 400 Jahren konnte man den Wert des Diamanten ungefähr viermal geringer als den des Smaragden und achtmal geringer als den des Rubin einschätzen, in der Gegenwart dagegen besitzen klare und große Diamanten wohl von allen Edelsteinen den größten Wert.

[1]) Über weitere Synthesen bzw. Versuche zur künstlichen Herstellung des Diamants siehe S. 45 ff. Eine kritische Übersicht über die bisherigen Versuche zur künstlichen Darstellung des Diamanten hat im ersten Bande seines großen „Handbuches der Mineralchemie" (1911. Th. Steinkopf) C. Doelter Seite 42—47 gegeben.

IV. TEIL.

Ergänzungen.

Die vorstehenden Ausführungen sind eine Uebersetzung und teilweise Bearbeitung des 1909 erschienenen Buches von Boyer über die Synthese der Edelsteine. Da sie einen sehr guten geschichtlichen Ueberblick über dieses Gebiet sowie vor allem eine genaue Beschreibung der technischen Methoden enthalten, so stellen sie in bezug auf diese beiden Teile der modernen Edelsteinfrage ein in sich abgeschlossenes Ganzes dar. Um jedoch einen Ueberblick über diese ganze, auch gegenwärtig weite Kreise interessierende Frage zu geben, seien nachstehend noch einige für dieselbe besonders in Betracht kommende Abschnitte eingefügt.

Die Färbung der natürlichen Steine.

Als die Entdecker des Radiums, Herr und Frau Curie, einen Teil des von ihnen dargestellten Radiumbromids in einem Glasröhrchen aufbewahrten, beobachteten sie, daß dieses Glasröhrchen allmählich eine Blaufärbung annahm — ein Umstand, der zu denken gab! —

Berthelot nahm an, daß das Glas, wie fast alle Gläser, Spuren von Mangan enthalte, das unter dem Einflusse des Radiums seine färbenden Wirkungen ausübte.

Diese Beobachtung von Curie sowie die Ansicht Berthelots waren es, die Bordas veranlaßten, im Laboratorium des Collège de France den Einfluß der Radiumstrahlen auf Edelsteine zu prüfen und insbesondere zu versuchen, ob durch längere oder kürzere Einwirkung derselben eine Verfärbung eintrete.

Er begann seine Versuche mit Korunden, und zwar mit solchen billigster Sorte, die er bei einem Juwelier zum Preise von zwei Francs für das Karat gekauft hatte. Bei den ersten Versuchen ließ er die Radiumstrahlen genau einen Monat lang einwirken, ohne daß der Versuch durch Nachsehen oder dergl. irgendwie gestört wurde.

Das Resultat war ein überraschendes: ungefärbter Korund war gelb geworden, wie ein Topas; blauer Korund hatte sich in

Smaragd, violetter Korund in Saphir umgewandelt. So täuschend war diese Färbung gelungen, daß derselbe Juwelier, der die Steine für zwei Francs pro Karat verkauft hatte, jetzt 45 Francs pro Karat bot!

Bordas setzte nun seine Versuche weiter fort, und zwar zunächst mit Korunden. Er kaufte solche der verschiedensten Färbung in je zwei Exemplaren, wovon das eine als Vergleichsobjekt beiseite gelegt, das andere wieder, wie bei den ersten Versuchen, genau einen Monat lang der Einwirkung der Radiumstrahlen ausgesetzt wurde.

Das Ergebnis war folgendes:

Weingelber Korund war in schönen Rubin von Taubenblutfarbe umgewandelt worden, für den verschiedene Juweliere 500 bis 600 Francs pro Karat boten.

Der violette Korund hatte sich in blauen Saphir verwandelt.

Der blaue Korund erschien in gelben Topas übergegangen.

Sehr minderwertiger dunkelroter Korund war violett geworden.

Im weiteren Verfolg seiner Versuche gelang es Bordas, reinen Quarz durch die gleiche Behandlung rosa und farblose Korunde goldgelb zu färben.

Diese Arbeiten erregten großes Aufsehen und veranlaßten eine Anzahl weiterer Forscher, unter denen hier nur D'Arsonval in Paris, Doelter in Wien usw. usw. genannt seien, sich näher mit der Sache zu beschäftigen. Zunächst warf Bordas selbst die Frage auf, ob nicht gewisse durch das Radium hervorgebrachte Temperatureinflüsse bei dieser merkwürdigen Umfärbung im Spiele gewesen sein dürften. Versuche, die er in flüssiger Luft bei —200° anstellte, ergaben die gleichen Resultate, so daß für die Färbung lediglich ein noch unerforschter Einfluß der Radiumstrahlen als Ursache angenommen werden muß. In der Tat gelang ihm der Nachweis, daß von den verschiedenen Strahlen, die das Radium aussendet, verschiedene Wirkungen hervorgebracht werden. Die α-Strahlen färben am schwächsten, fast gar nicht, während die γ-Strahlen die stärkste färbende Wirkung ausübten.

Infolge der Erkenntnisse, die die neuere physikalische Forschung über die Beziehungen der γ-Strahlen zu den X- oder Röntgenstrahlen geschaffen hat, lag es nahe, nunmehr auch den Einfluß der Röntgenstrahlen auf Edelsteine zu prüfen.

Es zeigte sich ein ähnlicher verfärbender Einfluß, der jedoch in bezug auf die Zeitdauer, die für die gleiche Wirkung nötig war, sich als ein bedeutend schnellerer erwies. Derselbe Grad der Verfärbung, den Bordas mit Radiumbromid von 1 800 000 radioaktiven Einheiten innerhalb acht Tagen erreichte, ließ sich durch die Röntgenstrahlen im Verlaufe von 40 Minuten herbeiführen.

Daniel Berthelot, der die Arbeiten seines inzwischen verstorbenen Vaters Marcelin Berthelot fortsetzte, fand durch ziemlich überzeugende Versuche, daß die Färbung und Verfärbung der Edelsteine höchst wahrscheinlich durch Spuren von Mangan herbeigeführt werden. Manganfreie Steine verfärben sich nicht, während sie in dem Momente die bekannten Färbungen aufweisen, wo sie durch Einlegen in die Lösung eines Mangansalzes geringe Spuren in den haarfeinen Ritzen ihrer Oberfläche aufgenommen hatten. Allerdings führte er seine Versuche nur mit Quarz durch, sowie mit Flußspat, der jedoch nicht zu den edleren Steinen gerechnet werden kann. Ihm gegenüber leugnet jedoch Bordas den Einfluß färbender Metalloxyde.

Eine weitere Fortsetzung der vorgenannten Arbeiten stellen die von Doelter dar, der festzustellen vermochte, daß die Färbung auch unter dem Einfluß ultravioletter Lichtstrahlen sich ändert. So verfärben sich z. B. Kunzit und Fluorit sehr schnell, dann mit etwas geringerer Geschwindigkeit Topas und Saphir, während die Quarzarten nur eine sehr langsame Verfärbung aufweisen. Diesen Untersuchungen kommt unseres Erachtens deshalb eine besondere Wichtigkeit zu, weil die neuerdings so vielfach in Gebrauch genommene Quecksilberdampflampe mehr ultraviolette Lichtstrahlen aussendet als irgendeine andere der bekannten Lichtquellen. Da in ihrem Lichte das Rot fahl erscheint, so eignet sie sich nicht für den Gebrauch im Ballsaal. Trotzdem erscheint es aber nicht ausgeschlossen, daß sie doch infolge irgendwelcher technischer Verbesserungen hier Eingang findet, und daß ihre Strahlen auf die dort

getragenen Edelsteine verfärbende Wirkungen ausüben. Ebenso dürfte auf diese Eigenschaft der ultravioletten Strahlen auch in den Werkstätten, der Schaufenster der Juweliere usw. usw. Rücksicht zu nehmen sein.

Die Einwirkung von X-Strahlen auf Diamanten hat Paul Sacerdote untersucht und darüber in der Sitzung der Französischen Akademie vom 29. November 1909 berichtet. Dieselben rufen keine merkliche Farbänderung beim Diamanten hervor. Dagegen verändern Kathodenstrahlen die Färbung sehr stark: Die zuerst weiße oder schwach-gelb-grüne Tönung nimmt allmählich die Färbung von Madeirawein an, die bei längerer Einwirkung in Braun übergeht. Diese Farbe scheint haltbar zu sein, denn das vorgelegte Exemplar hatte sich im Laufe eines Jahres nicht verändert. Dagegen läßt Erhitzen auf 300 bis 400 Grad Celsius die ursprüngliche Färbung sofort wieder erstehen.

In derselben Sitzung stellte André Meyère die Behauptung auf, daß jegliche Färbung der Edelsteine dadurch erfolge, daß unter der Wirkung von Radium- oder X-Strahlen ein gelber Ton erzeugt werde, der im Zusammenwirken mit der natürlichen Farbe die endgültige Mischfarbe hervorrufe.

Später[1]) behauptete Charles Baskerville, daß die kalifornischen Rubine jeglicher Art radioaktiver Strahlung widerstehen und auch bei sechsmonatlicher Einwirkung keinerlei Veränderungen erkennen lassen. Es bedarf diese Behauptung wie noch so viele andere auf dem vorliegenden noch so jungen Gebiete der Forschung sicherlich der Nachprüfung durch weitere Arbeiten. Die Untersuchungen über die färbende Wirkung der verschiedenen Strahlenarten auf die verschiedenartigsten Sorten von Edelsteinen können noch keineswegs als abgeschlossen gelten, und es werden noch viele Arbeiten nötig sein, bis absolut einwandsfreie und sich nicht mehr widersprechende Ergebnisse bezüglich aller hier in Betracht kommenden Punkte vorliegen. Das, was bis 1909 über diesen Gegenstand bekannt war, hat Doelter sehr schön in nachfolgender Tabelle zusammengestellt, die wir seinem Werke „Das Radium und die Farben“ (Dresden 1910) entnehmen:

[1]) Sitzung der American Chemical Society vom 17. Dezember 1909.

Name:	Ursprüngliche Farbe	Färbung durch Röntgenstrahlen	Färbung durch Kathodenstrahlen	Färbung durch Radium	Färbung durch ultraviolette Strahlen nach Radium	Färbung durch Erhitzen in Sauerstoff nach Radium	Färbung durch Erhitzen in Stickstoff nach Radium
Diamant	gelb	unverändert	unverändert	Spur mehr gelb	Spur mehr gelb	unverändert	—
Diamant	braun	Spur violett	—	mehr violettbraun	mehr violettbräunlich	heller braun	mehr purpur
Saphir I	blau	gelbgrün	gelblich	gelbbraun	hellblau	farblos	bläulich
Saphir II	tiefdunkelblau	unverändert	unverändert	blau	unverändert	hellblau	—
Rubin	blutrot	unverändert	—	weinrot	Spur mehr violett	—	unverändert
Hyazinth	braun	unverändert	—	braun	heller	zinnober grau	—
Zirkon	gelbgraugrün	—	—	mehr grau	Spur heller	mehr orangegrau	unverändert
Rauchquarz	schwachbraun	etwas mehr braun	mehr braun	schwarzbraun	Spur heller	farblos	—
Rosenquarz	zartrosa	schwach gelbbraun	—	braun	heller braun	farblos	—
Topas	weingelb	hell orangegelb	—	dunkelorange	lila	fast farblos	lila
Aquamarin	blaugrünlich	heller mehr rein blaugrün	—	wie mit Röntgenstrahlen	unverändert	—	—
Smaragd	sattgrün	unverändert	—	Spur mehr rein grün	unverändert	fast unverändert	unverändert

Färbung durch Radium in Gegenwart einer Stickstoff-Atmosphäre	Färbung durch Radium in Gegenwart einer Sauerstoff-Atmosphäre	Färbung durch Radium nach Entfärbung durch Erhitzen	Färbung durch Erhitzen in Sauerstoff	Färbung durch Erhitzen in Stickstoff	Färbung durch Erhitzen in reduzierenden Gasen	Färbung durch Erhitzen in Kohlensäure	Andere Veränderungen
—	—	—	bis 600° unveränd.	unverändert	heller	unverändert	—
—	—	—	bis 600° unveränd.	unverändert	unverändert	—	in Ammoniakgas unveränd.
bräunlich-gelb	braungelb	braungelb	farblos	farblos	—	farblos	—
violettblau	—	—	Spur heller blau	—	—	—	—
—	—	—	unverändert	unverändert	—	unverändert	—
dunkel-rötlich-braun	heller braun	braun	heller	—	heller Stich ins Braune	heller	in Ammoniakgas fast farblos
mehr blaugrün	—	—	grüngrau	gelbgrüngrau	dunkler grau	—	—
braun	schwach-bräunlich	schwarz-braun	farblos	farblos	farblos	farblos	—
stärker rosa	Spur braun	schwarz-braun	farblos	—	farblos	farblos	in Ammonikgas unveränd. in H_2O_2 wird bräungefärbt. heller
orange-gelb	wenig verändert	orange-gelb	rosa	lila	—	—	in Schwefeldampf grün
—	—	—	farblos	—	—	—	—
—	Spur blässer	Spur dunkler	heller wenig verändert	—	wenig verändert	—	—

Die bisher erzeugten synthetischen Edelsteine und die Möglichkeit ihrer Unterscheidung von natürlichen.

Die Fabriken, die synthetische Edelsteine herstellen, bezeichnen dieselben mit der Begründung als „echt", daß ein Produkt, das aus denselben Grundstoffen aufgebaut ist wie sein natürliches Vorbild, das genau dieselbe chemische Zusammensetzung zeigt wie dieses und das endlich in seinen übrigen chemischen sowie in allen physikalischen Eigenschaften nicht von dem Naturprodukt unterschieden werden kann, ebenso gut ein „echtes" sei wie dieses. Man könne also nicht zwischen echten und „unechten", sondern lediglich zwischen natürlichen und künstlichen, d. h. also synthetischen Edelsteinen unterscheiden, denn echt seien sie alle beide. Jedenfalls wichtiger als die theoretische Erörterung, inwieweit diese Behauptung als zutreffend erachtet werden kann, ist die praktische Seite der Frage, die darin gipfelt, ob und in welcher Weise es möglich ist, die synthetischen Steine von den natürlichen zu unterscheiden.

Unter „Edelsteine" versteht man eine Anzahl von Produkten des Mineralreiches, die sich gegenüber den anderen Mineralien außer durch eine verhältnismäßig große Seltenheit und Schönheit vor allem durch eine Reihe physikalischer Eigenschaften besonders auszeichnen. Zu diesen physikalischen Eigenschaften gehören vor allem die Härte, ein hohes Lichtbrechungsvermögen und die Erscheinung des sogenannten „Dichroismus", worunter die Eigentümlichkeit zu verstehen ist, in der Richtung verschiedener optischer Achsen verschiedene Farben bzw. verschiedene Intensität des durchgelassenen Lichtes zu zeigen. Unter Umständen wird der „Dichroismus" zu einem „Trichroismus", d. h. es lassen sich nach drei Richtungen derartige Unterschiede feststellen.

Zur Unterscheidung natürlicher und synthetischer Edelsteine sind deshalb vor allem die chemische Analyse unter Berücksichtigung der molekularen Konstitution, die Prüfung der Härte, des Lichtbrechungsvermögens, die Feststellung des mineralogischen

Systems, sowie Prüfungen unter dem Mikroskop im polarisierten Licht, ferner solche im Dichroskop usw. heranzuziehen. Es bedarf wohl keiner besonderen Ausführung, daß derartige Untersuchungen schon wegen der für den Edelsteinhandel so großen Bedeutung dieser Frage in zahlreicher Menge vorgenommen worden sind, und es fragt sich nun, welche Resultate sich ergeben haben.

Für die Beurteilung der Unterschiede zwischen Naturprodukt und synthetischem sind sämtliche bis jetzt hergestellten synthetischen Steine zu betrachten, und es kommen somit die folgenden in Betracht:

1. Der Rubin. Heutzutage ist es wohl gelungen, alle Abarten des rot gefärbten Korunds, des Rubins, herzustellen. Je nach der Art der Zusätze kann man vom dunklen Siamrubin bis zum hellrosa Rubin die verschiedenartigsten Tönungen erzeugen. Zur Unterscheidung des synthetischen Rubins vom natürlichen scheint ein absolut zuverlässiges Unterscheidungsmerkmal bis jetzt noch nicht gefunden worden zu sein. Die künstlichen Rubine gleichen in bezug auf das Aussehen den natürlichen in hohem Maße. In Form von Dünnschliffen unter dem Mikroskop betrachtet weisen sie allerdings manchmal gewisse Unterschiede auf. Es zeigen sich bei hundertfacher Vergrößerung in den natürlichen oft feine Kristalle und kristallinische Schichtungen, die in den synthetischen fehlen. Diese letzteren hingegen weisen zuweilen Gasblasen auf, sowie wolkige Trübungen, die in den natürlichen entweder gar nicht oder in anderer Form vorkommen. Da aber diese Unterscheidungsmerkmale bei vielen Exemplaren beider Sorten fehlen, und gerade bei den besten, so kann von einem sicheren Unterscheidungsmerkmal nicht gesprochen werden. Die optischen Eigenschaften, die Härte sind die gleichen. Brauns hat für den synthetischen Rubin ein spezifisches Gewicht von 3,99 gefunden, während es für den natürlichen auf 4,02 angegeben wird. Wer aber jemals im Laboratorium selbst mit den besten Apparaten und unter genauester Berücksichtigung der Temperatur Bestimmungen des spezifischen Gewichts ausgeführt hat, wird dieser Differenz von 0,03 wohl keine allzu hohe Bedeutung für die Praxis beimessen. Nach Doelter läßt sich Kunstrubin, wie er aus bestimmten Fabriken zu beziehen ist, vom natürlichen Rubin

durch sein Verhalten gegenüber den Kathodenstrahlen insofern unterscheiden, als die natürlichen Steine nicht das starke Nachleuchten zeigen wie die künstlichen und auch ein anderes Phosphoreszenzlicht haben. Ein weiteres Unterscheidungsmittel soll, gleichfalls nach Doelter, das Erhitzen in Kohlenoxyd darstellen, wobei sich der natürliche Rubin vorübergehend grau färbt. Es ist jedoch noch ungewiß, ob alle Rubine und ob insbesondere der Birmarubin dieses Verhalten zeigen. Außerdem aber wird der Besitzer eines kostbaren Rubins sich wohl nicht gern dazu entschließen, ihn zur Prüfung auf Echtheit im Kohlenoxydgas zu erhitzen, um zu sehen, ob er sich vorübergehend grau färbt. Ein ängstliches Gefühl, ob nach dem Erhitzen die alte Färbung zurückgeht, wird wohl die meisten Besitzer von Rubinen veranlassen, diese Prüfung lieber zu unterlassen. Die Unterscheidung gegenüber den Kathodenstrahlen aber soll, wie erwähnt, nur bei den Rubinen aus bestimmten Fabriken zutreffen. Es scheinen wohl auch hier noch weitere Untersuchungen nötig zu sein, ehe dieses ganze Gebiet vollkommen geklärt ist. Als weiteres Unterscheidungsmerkmal wurde angeführt, daß dem künstlichen Rubin der durch die — oben schon erwähnten, im Dünnschliff unter dem Mikroskop sichtbaren — kristallinischen Fäserchen hervorgebrachte eigenartige Schimmer, die „Seide", fehle. Das Erkennen dieser „Seide" beruht auf subjektivem Empfinden, vielleicht auch zum Teil auf Suggestion. Ein objektives Unterscheidungsmerkmal in wissenschaftlichem Sinne kann darin wohl kaum erblickt werden.

Wie weit hier Suggestion mitspielen kann, geht aus einer Mitteilung von Lacroix hervor, der erzählt, daß einer der drei oder vier ersten Juweliere in Paris mit einem Stein von 10 000 Francs hineinfiel — obschon behauptet wurde, daß den synthetischen Steinen die „Seide" fehle.

2. Der blaue Saphir. Die blauen Saphire, die bisher von Paris aus in den Handel kamen, sind, vom chemischen Standpunkt aus betrachtet, mit den natürlichen Saphiren nicht identisch, wenn sie ihnen auch im äußeren Ansehen gleichen. Die Färbung des natürlichen Saphirs wird durch einen noch nicht festgestellten Bestandteil hervorgebracht, während die des künstlichen durch Kobalt erzeugt wird. Da die Tonerde Kobaltoxyd nicht ohne wei-

teres aufnimmt, so findet als Bindemittel ein geringer Zusatz von Kalk (2 Prozent) Verwendung. Anstatt des Kalkes kann auch Magnesiumoxyd (gebrannte Magnesia) zur Anwendung gelangen. Die hierdurch entstehenden Steine gehören aber dann nicht mehr zur Gruppe der Korunde, sondern zu der von dieser chemisch wohl unterschiedenen der Spinelle. Infolgedessen ist auch das spezifische Gewicht ein niedrigeres: es beträgt nach Brauns 3,4 bis 3,65. Des weiteren fehlen die optischen Eigenschaften der Kristalle, ein Fehlen, das nach Mitteilungen von Verneuil[1]) unter Umständen sogar ohne besondere Apparate unterschieden werden kann, da der Spinell-Saphir dann bei Tage blau, bei Beleuchtung hingegen violett erscheint, wobei natürlich je nach der Art der Beleuchtung wieder Farbenunterschiede auftreten können. Allerdings werden wiederum Saphire dargestellt, die Eisen enthalten sollen und die infolge der Gegenwart dieses Elementes einen Farbenunterschied mit wechselnder Beleuchtung nicht aufweisen.

In neuerer Zeit ist es Verneuil gelungen, blaue Saphire herzustellen, die den natürlichen in bezug auf Aussehen, ferner in bezug auf die chemische Zusammensetzung, die optischen Eigenschaften und die Kristallform in jeder Hinsicht gleichen, so daß nach den vorliegenden Angaben auch die Synthese der blauen Saphire als gelungen erachtet werden muß. Verneuil stellte diese Saphire in der Weise dar, daß er der Tonerde eine geringe Menge von Titansäure und etwas Ferrioxyd beimengte. Je nach der Zeit, die zum Schmelzen der Masse im Knallgasgebläse nötig ist, schwankt die Menge der zuzusetzenden färbenden Bestandteile. So erhielt er z. B. schöne Saphire aus Tonerde, der er 15 Prozent Fe_3O_4 und 0,5 Prozent Titansäure beimengte. Doch bereitet die Fabrikation derartiger Steine noch gewisse Schwierigkeiten. Nach den Ergebnissen der oben erwähnten und von Wyroubow ausgeführten kristallographischen Untersuchungen ist es wahrscheinlich, daß es natürliche Saphire gibt, die durch einen Gehalt an Eisen und Titan gefärbt sind und die neben jenen vorkommen, die nach der Annahme von Deville und Caron ihre

[1]) Comptes rendus 1908. 147. 1060.

Färbung einem Gehalt an einem niederen Chromoxyd verdanken.

Eisen- und titanhaltige Saphire sind vor allem die von der Iserwiese, die Titaneisen, eine isomorphe Mischung von Eisenoxyd mit Eisenoxydultitanat, enthalten. Auch bei den Saphiren von Ceylon erscheint es nicht ausgeschlossen, daß ihre Färbung von einem Gehalt an Eisen und Titan herrührt. Da sie sich hier jedoch gegenüber Radiumstrahlen anders verhalten als die künstlichen Verneuilschen Saphire, so scheint die Verbindung des Eisens mit dem Titan bei ihnen eine andere zu sein wie bei den synthetischen Steinen.

Dieses Verhalten gegenüber Radiumstrahlen kann unter Umständen in einer Anzahl von Fällen eine Unterscheidung natürlicher und synthetischer Steine ermöglichen. Die meisten natürlichen Saphire werden bei Bestrahlung mit Radium gelb, die Kunstsaphire färben sich jedoch violett, doch werden auch die schwarzblauen Saphire von der Iserwiese nicht gelb, sondern eher dunkler. Allerdings kommen diese Saphire im Handel kaum vor. Bestrahlt man den durch die Behandlung von Radiumstrahlen gelb gewordenen Saphir mit ultravioletten Strahlen, so wird er wieder blau. Bei den Untersuchungen, die zur Ermittlung dieser Unterschiede geführt haben, wurde von D o e l t e r ein schwächeres Radiumpräparat benutzt (rund 200 Milligramm $Ra\,Cl_2$). Die Bestrahlung wurde mehrere Monate lang fortgesetzt.

Bezüglich des künstlichen Saphirs will A. P o c h e t t i n o beobachtet haben, daß das Kathodenluminiscenzlicht bei ihm dichroitisch ist. Beim natürlichen Saphir konnte Pochettino ein derartiges Verhalten nicht nachweisen. Ehe man aber auf diese Beobachtung wirklich eine Unterscheidungsmöglichkeit baut, dürfte es sich wohl empfehlen, die Angaben Pochettinos noch nachzuprüfen oder durch eine weitere Anzahl sorgfältiger Untersuchungen noch eingehender zu begründen.

3. D e r w e i ß e S a p h i r. Der synthetische, weiße, farblose Leukosaphir wird jetzt in so tadelloser Weise hergestellt, daß er vielfach für schöner erachtet wird als der natürliche. Sehen wir von den eben angeführten Untersuchungen P o c h e t t i n o s, sofern sie überhaupt für alle Saphire gelten, ab, so gilt vom weißen Saphir dasselbe, was

vom Rubin gesagt wurde, nämlich, daß außer den durchaus kein sicheres Unterscheidungsmerkmal darstellenden kristallinischen Einschlüssen ein absolut einwandfreies Verfahren zur Erkennung bis jetzt nicht bekannt ist. Die spezifischen Gewichte weisen noch geringere Unterschiede als bei den Rubinen auf, wie überhaupt die Synthese der Edelsteine gerade im weißen Saphir das natürliche Vorbild wohl am vollkommensten erreicht haben dürfte.

4. Der gelbe Saphir. Alle die eben gemachten Ausführungen bezüglich des weißen Saphirs gelten voll und ganz auch für den gelben.

5. Der Wassersaphir. Der Wassersaphir, ein blauer Stein, der mineralogisch als „Cordierit" bekannt ist, wird jetzt gleichfalls künstlich aus den Elementen aufgebaut. Soweit bis jetzt bekannt ist, scheinen Unterscheidungsmerkmale noch nicht aufgefunden zu sein.

6. Der Padparadschah von prachtvoll gelbroter Farbe.

7. Der orientalische Amethyst von lila oder violetter Farbe.

8. Der Smaragd. Der natürliche Smaragd konnte lange Zeit durch ein künstliches Produkt noch nicht ersetzt werden. Es gab zwar synthetische Smaragde, die aber diesen Namen nur insofern verdienten, als sie aus denselben Grundstoffen wie der natürliche bestanden. In Wirklichkeit scheint es sich dabei um eine Art von rekonstruiertem Stein zu handeln, der durch ein ähnliches Verfahren erzeugt wird wie die rekonstruierten Rubine. Sicheres hierüber läßt sich nicht sagen. Jedenfalls aber ist das optische Verhalten ein so absolut verschiedenes, daß die Unterscheidung sehr leicht fällt. Es fehlte insbesondere die Doppelbrechung, ebenso der Dichroismus.

Anders zu beurteilen sind die Smaragde, die später durch den französischen Chemiker P. Hautefeuille dargestellt worden sind. Zunächst gelang es Hautefeuille nicht, Kristalle von synthetischen Smaragden zu erhalten. Hingegen vermochte er dessen Bestandteile, nämlich Beryllerde, Tonerde und Kieselsäure zu einem Glase zu verschmelzen. Nach längeren Untersuchungen gelang es ihm, dieses Glas durch einen Zusatz eines besonderen Kristallisationsmittels, des sauren molybdänsauren Lithiums, zum Kristallisieren zu

bringen. Die von H a u t e f e u i l l e und P e r e y hergestellten synthetischen Smaragde gleichen in jeder Beziehung den natürlichen Steinen und scheiden sich bei der Darstellung in schönen Oktaedern ab. Die Steine sind jedoch nur sehr klein. Alle Versuche, sie zum weiteren Wachsen zu bringen, haben bisher zu keinem befriedigenden Erfolg geführt.

9. D e r A l e x a n d r i t. Der Alexandrit ist ein bisher in Deutschland ziemlich wenig bekannt gewesener Edelstein, der aber in Rußland sehr geschätzt wurde. Er hat die merkwürdige Eigenschaft, daß er die russischen Militärfarben zeigt, und zwar ist er bei Tage grün, abends hingegen bei künstlichem Licht rot. Wegen dieser Farben und weil er am Tage der Volljährigkeitserklärung Kaiser Alexander II. an der Tokowaja entdeckt wurde, erhielt er den Namen „Alexandrit". Er ist hell durchsichtig und die Färbung nicht immer sehr charakteristisch. So hat z. B. der Schreiber dieser Zeilen (Dr. N.) gefunden, daß das weiße Licht der Bogenlampen die rötliche Färbung nicht so charakteristisch hervortreten läßt, wie das Licht anderer Lichtquellen dies bewirkt, die mehr gelbe und rote Strahlen enthalten. Seiner chemischen Zusammensetzung nach ist der Alexandrit eine Verbindung von Beryllerde mit Tonerde. Der synthetische Stein weist gegenüber dem natürlichen eine Anzahl von Unterscheidungsmerkmalen auf, die sich zum Teil schon ohne nähere Untersuchung beim bloßen Anblick erkennen lassen. Unter diesen steht obenan die klare Durchsichtigkeit des synthetischen Alexandrits, der unter Umständen fast wasserhell aussieht und nur ganz schwach angedeutet die rötliche Färbung erkennen läßt, während die grünliche meist besser hervortritt. Manchmal wird derjenige, der nicht besonders darauf aufmerksam gemacht wird, diese Färbung kaum besonders beachten, so daß es also die nächste Aufgabe der Fabrikanten synthetischer Edelsteine sein wird, die Färbung zu vertiefen. Die ausführlichen Untersuchungen von L o e h r und H l a w a t s c h gipfeln in der Ansicht, daß der synthetische Alexandrit eigentlich als Korund anzusprechen sei. Diese Ansicht wird in der Hauptsache auf das optische Verhalten und auf das spezifische Gewicht gestützt. Ein weiterer Unterschied zwischen natürlichen und synthetischen Alexandriten liegt im Kristallsystem.

Der natürliche Alexandrit kristallisiert im rhombischen Kristallsystem, der künstliche verhält sich wie ein Korund, d. h. seine Kristalle sind rhomboedrisch. Im allgemeinen dürften aber derartige Unterscheidungsmerkmale gar nicht nötig sein, da sich, wie gesagt, der natürliche Alexandrit durch seine tiefere Farbe vom künstlichen für den Kenner und aufmerksamen Beobachter meist schon von selbst hinreichend unterscheiden dürfte, solange es der Industrie synthetischer Edelsteine nicht gelingt, die Farbe ihres Produktes zu vertiefen.

10. Quarzvarietäten. Hierher gehören der Amethyst und der Topas, die gleichfalls bereits synthetisch dargestellt worden sind. Es dürfte sich aber um so mehr erübrigen, gerade bei ihnen auf die Unterscheidungsmerkmale einzugehen, die sich insbesondere beim rosa Topas verschiedentlich finden, als ja die natürlichen Vorbilder in genügender Menge und zu entsprechenden Preisen zur Verfügung stehen, so daß der Herstellung dieser Steine wohl hauptsächlich nur eine wissenschaftliche Bedeutung zukommt.

Künstliche Diamanten.

Es ist in neuerer Zeit insbesondere von französischen Elektrochemikern mehrfach behauptet worden, daß die von Moissan hergestellten Diamanten keine solche, sondern andere Körper, wahrscheinlich Quarzverbindungen, gewesen seien. Damit wäre es wieder zweifelhaft geworden, ob man Diamanten überhaupt künstlich darzustellen vermag.

Auch Doelter schließt sich diesen Zweifeln an und behauptet, daß eine Verwechslung mit Karbiden deshalb nicht ausgeschlossen erscheint, da gerade das charakteristische Merkmal des Diamanten, der Brechungsquotient, nicht bestimmt worden war. Dieser letztere Zweifel erscheint nicht begründet, da ja der Brechungsquotient zur Feststellung des Vorhandenseins eines Diamanten viel weniger wichtig ist als die chemische Analyse. Wenn diese das restlose Vorhandensein reinen kristallisierten Kohlenstoffs ergibt, so liegt eben ein künstlicher Diamant und kein Karbid vor. Der Fall, daß ein Karbid denselben Brechungsquotienten aufweist wie ein natürlicher Diamant, erscheint nicht ausgeschlossen; der Fall aber, daß

ein Karbid bei der Elementaranalyse nicht erkannt wird, ist ein vollkommen undenkbarer. Stimmt die Analyse mit den für reinen Kohlenstoff berechneten Zahlen, so hat eben kristallisierter reiner Kohlenstoff, also Diamant, vorgelegen. Auf Grund der vorhandenen Analysenresultate ist aber die Frage, ob die Synthese des Diamanten gelungen sei, entschieden zu bejahen.

In Anbetracht der vorstehend erörterten Zweifel, bei denen die Behauptungen der französischen Chemiker durch eigene Versuche nicht gestützt wurden, erachten wir es für besonders angebracht, auf die Frage, ob sich der Diamant künstlich herstellen lasse, etwas näher einzugehen. Zur Stütze unserer Behauptung, daß sie zu bejahen sei, sind folgende Gründe ins Feld zu führen:

1. weil Moissan selbst den Beweis für die Existenz seiner Diamanten in einwandfreier Weise geliefert hat, und
2. weil durch die Fortsetzung seiner Versuche diese nach den bis jetzt vorliegenden Berichten ihre Bestätigung gefunden zu haben scheinen;
3. läßt der auf Seite 28—31 dieses Buches enthaltene geschichtliche Ueberblick ebenfalls erkennen, daß die Gewinnung künstlicher Diamanten auch auf anderem Wege als dem Moissanschen als ein vielleicht nicht ganz aussichtsloses Unternehmen bezeichnet werden muß, wenn es auch wohl nur wissenschaftliche und zunächst wohl kaum im Handel verwertbare Resultate liefern dürfte.

Es muß außerordentlich befremden, daß auch in Deutschland behauptet worden ist, Moissan habe den Beweis für die Existenz seiner Diamanten nicht erbracht. So schreibt Otto N. Witt am 16. Januar 1908 im „Berliner Tageblatt": „In der Tat gelang es ihm, einige farblose, durchsichtige Körnchen aufzufinden, die aber so kleine waren, daß sie erst bei starker mikroskopischer Vergrößerung sichtbar wurden. Aus der Kristallform dieser Körnchen, die aber, wie ich mich selbst überzeugt habe, recht undeutlich war, schloß Moissan, daß es sich hier in der Tat um Diamanten handelte. Der einzig wirklich unanfechtbare Beweis dafür, daß dies so sei, die chemische Analyse, war aber bei der mikroskopischen Natur dieser Funde nicht durchführbar."

Das Andenken an den großen Forscher Moissan erfordert es um so mehr, daß wir für den in der Vollkraft seiner Jahre und seines Schaffens Dahingeschiedenen eintreten, als er ja selbst das Wort nicht mehr ergreifen kann. Wir lassen somit gegenüber der Behauptung, daß er seine Steine nicht analysiert habe, statt jeder weiteren Ausführung dasjenige folgen, was er selbst in ausführlichster Weise über die mit großer Sorgfalt und an eine Anzahl von Exemplaren durchgeführten Analysen in seinem Werke „Der elektrische Ofen" (Deutsch von Dr. Theodor Zettel; Verlag von M. Krayn, Berlin) sagt (Seite 182 ff):

„Verbrennung der synthetischen Diamanten."

„Wir haben ermittelt, daß die in Eisen oder Silber durch Abkühlung mit Wasser erhaltenen Kristalle die Dichte und die Härte der durchsichigen und schwarzen Diamanten besaßen; außerdem verbrannten sie in Sauerstoff bei 700 Grad unter Bildung von Kohlensäure. Um sicher festzustellen, daß diese Substanz Diamant sei, fehlte nur noch eine analytische Verbrennung.

„Dieser Teil unserer Untersuchungen war der schwierigste. Die Ausbeute bei diesen Versuchen ist sehr gering, und die Trennung der mikroskopischen Diamantkristalle langwierig und schwierig.

„Diese geringe Ausbeute hat mehrere Ursachen. Wird die Schmelze sehr plötzlich abgekühlt, so wird der in Lösung befindliche Kohlenstoff nicht in Freiheit gesetzt. Da aber unsere Abkühlung schnell sein muß, um eine feste und widerstandsfähige Rinde an der Oberfläche des Metallklumpens zu erhalten, so ist es erklärlich, daß für Güsse von 200 g der Gehalt an Diamanten so gering ist. Der innerste Teil, der noch flüssig sein kann, hat nicht die Zeit, vor seiner Erstarrung eine große Menge Kohlenstoff auszuscheiden. Man müßte, theoretisch, einen bestimmten Druck auf eine mit Kohlenstoff bei hoher Temperatur gesättigte Masse von geschmolzenem Eisen wirken und dieselbe langsam auskühlen lassen. Außerdem entwickeln sich im Augenblick des Ueberganges der Schmelze vom flüssigen in den festen Zustand Gase,

die die Gleichmäßigkeit des Druckes beeinträchtigen. Endlich werden, nach all den zahlreichen Behandlungen, die Flüssigkeiten dekantiert; wenn unsere kleinen Diamanten gut gereinigt sind, so schwimmen mehrere Teilchen auf dem Wasser, und mehrere Male haben wir so schöne Proben verloren.

„Aus ungefähr 30 Silberschmelzen konnten wir nach dem oben angegebenen Verfahren 0,096 g schwarzen Diamant ge-

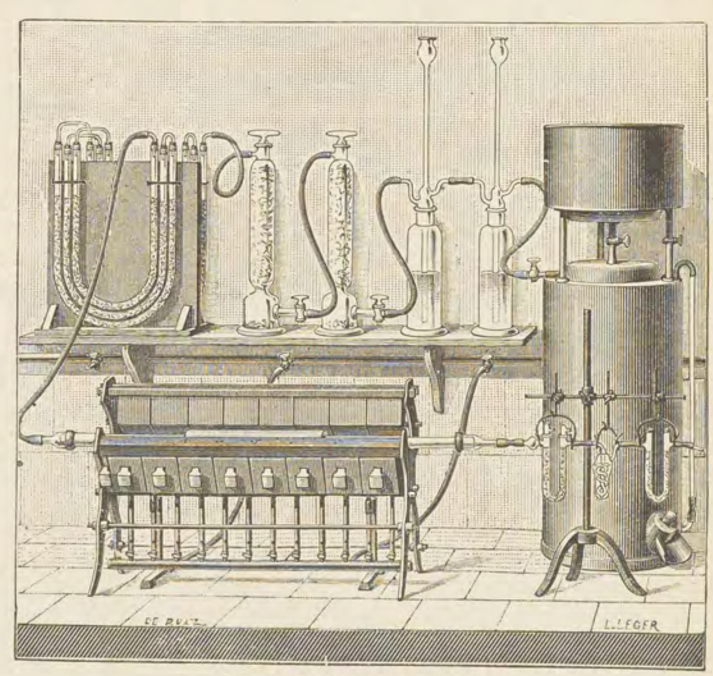


Abb. 12. Verbrennungsapparat, den Moissan zur Analyse seiner künstlichen Diamanten benutzte.

winnen, der in Methylenjodid zu Boden sank und Rubin energisch ritzte.

„Zur Verbrennung dieser Substanz trafen wir folgende Anordnungen (Abb. 12):

„Ein innen und außen glasiertes Rohr aus Berliner Porzellan, 60 cm lang, wurde in einen guten Verbrennungsofen gebracht, dessen höchste Temperatur, nach der thermoelektrischen Messung,

1050° war. Beide Enden dieses Porzellanrohres waren mit Ansatzstücken aus Glas verschlossen, welche daran mit Golaz'schem Kitt befestigt wurden. Eines dieser Ansatzstücke wurde durch ein Bleirohr mit einem kupfernen Gasometer verbunden, der vollständig mit Sauerstoff gefüllt war, welcher aus Kaliumchlorat und Braunstein, vollständig kohlensäurefrei, dargestellt worden war.

„Der Sauerstoff passierte zuerst zwei Flaschen mit Barytwasser, welches völlig klar blieb. Hierauf wurde er in langen Röhren mit Stücken im Silbertiegel geschmolzenen Aetzkalis getrocknet. Das andere Ansatzstück war in Verbindung mit einem kleinen Rohre mit in Schwefelsäure getränktem Bimstein mit einem Kugel- oder Schlangenrohre, gefüllt mit Kalilauge, und endlich mit einem kleinen U-Rohre, gefüllt mit Stücken geschmolzenen Aetzkalis. Nach diesem Apparat befand sich ein Rohr mit Schwefelsäure-Bimsstein zum Schutze gegen die Feuchtigkeit der umgebenden Luft.

„Wir begannen zuerst mit blinden Versuchen, um die Fehlergrenze des Apparates festzustellen. Ein Platinschiffchen wurde auf Zehntel Milligramme genau gewogen und dann mit Hilfe eines langen Platindrahtes in die Mitte des Porzellanrohres eingeführt. Der Platindraht muß so lang sein, daß er noch 1 cm aus der Oeffnung heraussteht, um ihn leicht mit der Pinzette fassen zu können. Sodann wird das Glasansatzstück an dem Porzellanrohre fest gekittet. Man wiegt die Röhren auf Zehntel Milligramme und läßt langsam den Sauerstoffstrom hindurchgehen. Nun heizt man den Verbrennungsofen an und glüht zwei Stunden lang. Wägt man nachher das Kugelrohr und die breiten U-Rohre wieder, so muß man dieselbe Zahl wie früher erhalten. Der Fehler bei einer blinden Verbrennung kann von 0,001 g bis 0,0015 g schwanken. Bei sechs vergleichenden Bestimmungen zu verschiedenen Zeiten haben wir niemals mehr gefunden."

„Verbrennung der synthetischen schwarzen Diamanten."

„Hierzu bereiteten wir 6 mg schwarze Diamanten aus rasch in Wasser abgekühlten Silberklumpen. Der Kohlenstoff wurde in

das Platinschiffchen gebracht und zwei Stunden lang im Sauerstoffstrom erhitzt:

Tara des Schiffchens vor der Verbrennung . . . 3,3035
„ „ „ nach „ „ . . . 3,3095
„ „ „ leer 3,3095

Vor der Verbrennung:

Tara des Rohres mit Schwefelsäure 6,2675
„ „ „ „ festem Aetzkali }
„ „ „ „ Kalilauge } 1,0863

Nach der Verbrennung:

Tara des Rohres mit Schwefelsäure 6,2670
„ „ „ „ Kalilauge }
„ „ „ „ festem Aetzkali } 1,0633

Daher

Verbrannte Substanz 0,006

Aufgefangene Kohlensäure 0,023

„Die verbrannten sechs Milligramm schwarzer Diamant hinterließen nur eine Spur Asche von unbestimmbarem Gewicht. Sie ergaben 0,023 g Kohlensäure; theoretisch hätte man 0,022 g erhalten müssen.

„Diese Substanz entspricht also der fundamentalen Eigenschaft des Kohlenstoffs für 1 g, 3,666 g Kohlensäure zu liefern.“

Verbrennung von durchsichtigen Diamanten.“

„Hierauf stellten wir durchsichtige Diamanten dar mittels Eisenschmelzen, die plötzlich in Wasser und Eisenfeile abgekühlt worden waren. Wir benötigten 80 davon, um durch die mannigfaltigen, eingangs besprochenen Behandlungen die geringe Menge von 0,0155 g von kleinen Teilchen mit größerer Dichte als Methylenjodid zu erhalten.

„Ein Zehntel ungefähr bestand aus schwarzen Diamanten, die wir infolge ihrer Kleinheit nicht abzusondern vermochten. Den Rest bildeten durchsichtige Diamanten mit einer ziemlichen Zahl von solchen mit Flecken, die bei der raschen Abkühlung in Eisenfeile entstanden waren.

„Wie schon bemerkt, sinken alle diese Diamanten in Methylenjodid unter und ritzen Rubin äußerst energisch; einzelne sind sehr gut kristallisiert.

„Die Verbrennung davon wurde mit der ganzen Sorgfalt ausgeführt, welche eine so mühevolle gewonnene Substanz erheischte. Die Gewichte des Schiffchens und der Rohre wurden vorher nach einer blinden Verbrennung genommen:

Tara des Schiffchens vor der Verbrennung . . .	3,2928
„ „ „ nach „ „ . . .	3,3058
„ „ „ leer	3,3083
Vor der Verbrennung:	
Tara des Rohres mit Schwefelsäure	6,2402
„ „ „ „ Kalilauge / „ „ „ „ festem Kali	2,8307
Nach der Verbrennung:	
Tara des Rohres mit Schwefelsäure	6,2398
„ „ „ „ Kalilauge / „ „ „ „ festem Kali	2,7811
Daher	
Verbrannte Substanz	0,0130
Aufgefangene Kohlensäure	0,0496

„Das Gewicht der in Sauerstoff verbrennbaren Substanz betrug also 0,013 g und das der aufgefangenen Kohlensäure 0,0496 g. Wenn man für Kohlenstoff das Atomgewicht 12 und für Sauerstoff 16 nimmt, müßte man theoretisch 0,0476 g Kohlensäure erhalten.

„Die Untersuchung des Rückstandes von 0,0025 g, welcher im Schiffchen hinterblieb, war besonders interessant. Unter dem Mikroskope unterschied man sofort abgerundete glänzende Körner, die der Einwirkung des Sauerstoffs bei 1000° widerstanden hatten.

„Diese kleinen glänzenden Körnchen wurden gesammelt und von neuem mit kochender Schwefelsäure und hierauf mit geschmolzenem Kaliumhydrofluorid ($KHFl_2$) behandelt. Nach wiederholter Einwirkung verschwanden sie fast vollständig. Ein

anderer Teil derselben Substanz wurde beim Schmelzen mit Kaliumbisulfat leicht angegriffen. Diese durchsichtige, nicht kristallisierte Substanz, deren Dichte größer ist als 3,5, und die Rubin ritzt, ist also kein Kohlenstoff. Vielleicht ist es eine besondere Abart Silicium oder einer siliciumhaltigen Verbindung, die von einem siliciumreichen Eisen stammt, welches bei einzelnen Versuchen verwendet worden war. Die geringe Menge der mir zur Verfügung stehenden Substanz gestattete nicht, diese Frage zu entscheiden; wir fanden aber immer dieselben Teilchen, wenn wir Elektroden mit viel Silicium oder siliciumhaltiges Eisen benutzten.[1])

„Nach Behandlung des Verbrennungsrückstandes mit geschmolzenem Kaliumhydrofluorid hinterblieben zwei oder drei Teilchen von Siliciumkarbid, welches an seinem Aussehen und seiner Kristallgestalt leicht zu erkennen war.

„Außer diesem Rückstand sahen wir nach der Verbrennung unter dem Mikroskope Spuren von leicht weißlicher oder schwach eisenfarbiger Asche, die wie Diamantenasche aussah. Bei leichtem Blasen verschwand sie, ohne daß das Gewicht des Schiffchens sich änderte.

„In den unverbrennlichen Teilen fanden wir keinen Rest der durchsichtigen Stücke mit schwarzen Flecken der punktierten Diamanten. Diese letzteren waren alle verbrannt.

„Die Analyse beweist, daß 0,013 g verbrennliche Substanz die dem Atomgewicht des Kohlenstoffs entsprechende Menge Kohlensäure ergaben.

„Da diese Diamanten eine kleine Menge unverbrennlicher Teilchen hinterlassen hatten, wollten wir die Analyse wiederholen.

„Neue Diamanten wurden dargestellt, teils mittels Zuckerkohle gefüllter Zylinder, teils mit Eisen- oder Kupferblöcken.[2])

[1]) Bei einzelnen Versuchen, die besonders zu diesem Zwecke mit geschmolzenem Eisen bei Gegenwart von Tonerde angestellt wurden, fanden wir einige durchsichtige unverbrennliche Stäubchen von amorpher Gestalt, deren Oberfläche immer angegriffen war und die unter dem Mikroskop mit Caesiumalaun eine Tonerdereaktion gaben. Diese Teilchen verschwinden immer bei wiederholter Behandlung, während der Diamant intakt bleibt."

[2]) „Diese beiden Verfahren ergeben die reinsten Diamanten."

Sie sanken in Methylenjodid unter, ritzten Rubin mit Leichtigkeit und enthielten keine schwarzen Diamanten.

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

Tara des Schiffchens vor der Verbrennung . . .	2,1268
„ „ „ nach „ „ . . .	2,1325
„ „ „ leer	2,1325
Vor der Verbrennung:	
Tara des Rohres mit Schwefelsäure	4,8670
„ „ „ „ Kalilauge } „ „ „ „ festem Kali }	3,8310
Nach der Verbrennung:	
Tara des Rohres mit Schwefelsäure	4,8665
„ „ „ „ Kalilauge } „ „ „ „ festem Kali }	3,8105
Daher	
Verbrannte Substanz	0,0057
Aufgefangene Kohlensäure	0,0205

„0,0057 g durchsichtiger Diamanten ergaben 0,0205 g Kohlensäure; die Theorie würde 0,0209 g erfordern. Die Asche war nicht wägbar.

„Diese drei Verbrennungen beweisen also, daß die durchsichtigen und schwarzen Teilchen mit der Dichte 3,5, welche wir bei unseren Versuchen erhielten, aus reinem Kohlenstoff bestehen.“

Dies dürfte genügen und zeigen, wie wenig berechtigt die Behauptung ist, daß Moissan den analytischen Beweis für die Richtigkeit seiner Angaben nicht erbracht habe.

Geht schon aus diesen glänzenden Analysen mit Sicherheit hervor, daß Moissan wirkliche Diamanten auf synthetischem Wege erhalten hat, so dürfte unseres Erachtens eine weitere Bestätigung der Möglichkeit dieser Synthese in den Berichten über die Fortsetzung und Ergänzung seiner Forschungen durch andere liegen.

Henry Fisher unternahm zur endgültigen Lösung dieser Frage über die künstliche Herstellung von Diamanten eine Reihe von Untersuchungen, von denen er einen vorläufigen Bericht in einer

vor der „Pittsburg Academy of Science and Art" vorgetragenen Arbeit gab. Fisher benutzte im wesentlichen die Moissansche Methode und verwendet Tiegel aus Acheson-Graphit. Sein erster Ofen bestand ebenso wie der Moissansche aus Kalkstein; da jedoch das Innere durch die starke Hitze in bald zerfallenden frischen Kalk umgewandelt wurde, fertigte er einen Ofen aus Asbestplatten an, den er mit Magnesiablöcken auskleidete. Auch dieser wurde aber durch eine noch wirksamere Ofenform ersetzt, indem er den Tiegel mit rissigem Koks umgab und die Elektroden horizontal auf beiden Seiten des Tiegels anbrachte. Hierdurch wurde rings um den Ofen intensive Hitze erzeugt. Ferner versuchte Fisher dem Uebelstand der Abkühlung der geschmolzenen Masse abzuhelfen, die während des Anfassens und Leerens des Tiegels vor sich geht. Er erdachte daher verschiedene Verfahren zum augenblicklichen Ausgießen der geschmolzenen Masse aus dem Ofen in die Kühlkammer. Zunächst benutzte er als Tiegel einen hohlen Graphitzylinder, der auf einer aus dem Ofen herausragenden Graphitplatte angebracht und daher herausgestoßen werden konnte, so daß der Inhalt des Tiegels in die Kühlkammer fiel. Zum Kühlen wurde ein Bad aus Lötsubstanz oder ein großes Stück Gußblei mit einem Loch im Mittelpunkt verwandt. Die ersten Diamanten, die Fisher auf diese Weise erzielte, waren für das bloße Auge so ziemlich unsichtbar, im übrigen aber recht klar, sie ritzten Glas mit Leichtigkeit. Fisher brachte nunmehr den Tiegel in einer von Koks umgebenen Graphitröhre an. In dem Koks steckten die Elektroden. Der Boden der Graphitröhre wurde mit einer drehbaren mit Graphit verkleideten Falltür aus Asbest geschlossen, und über dem Oberteil wurde ein Graphitdeckel angebracht. Unter diesen Umständen wurden sowohl Röhre wie Tiegel intensiv heiß. Ein horizontaler Graphitstab trug einen senkrechten Graphitstab von etwa 3 Zoll Länge, auf den man den Tiegel aufsetzte. Eine große mit Wasser gefüllte Kanne von etwa 2 Fuß Höhe wurde unterhalb des Ofens angebracht. Nachdem die Schmelzmasse in dem Tiegel intensiv erhitzt worden war, wurde die Falltür fortgeschoben, und unmittelbar darauf fiel der Tiegel mit etwa 2 Pfund Schmelzmasse in das Wasser. Er fiel auf die Seite über, und die Schmelzmasse war so warm, daß sie sofort in den Boden

des Eisengefäßes ein großes Loch schmolz und rotglühend herausfloß. Das Wasser war heftig bewegt, und eine wahrscheinlich von der Erzeugung von Wassergas herrührende bläulichweiße Flamme war einige Minuten lang sichtbar. Die Schmelzmasse am Boden des Gefäßes enthielt einige kleine Diamanten; eine in dem Tiegel gefundene Masse gab jedoch eine größere Ausbeute; wenn man sie durchbrach, konnte man mit ihr leicht Glas ritzen. Dies war das sicherste Anzeichen für das Vorhandensein von Diamanten. Ein weiterer Versuch wurde dann in der Weise gemacht, daß man den Tiegel so in das Wasser fallen ließ, daß er nicht umfiel. Das Wasser befand sich lange Zeit hindurch in heftiger Bewegung. Der Hauptteil der in dem Tiegel bleibenden Schmelzmasse enthielt kaum irgendwelche Diamanten, aber in den losgelösten Stücken oben am Tiegel und unten im Gefäß befanden sich einige schöne Exemplare; das eine war der Länge nach durchgebrochen und maß ½ mm. Aus allen Versuchen ging hervor, daß es vor allem darauf ankommt, die Masse recht schnell abzukühlen. Während nämlich die kleinen Stücke Diamanten enthielten, ging die Abkühlung des großen in dem Tiegel zurückbleibenden Stückes nicht schnell genug vor sich, als daß es zur Bildung von Diamanten hätte kommen können. Der obere Teil dieses Stückes sah ganz metallisch aus, während der untere Teil einige glänzende Graphitstücke zeigte. Interessant war es, die Wirkung der Kohle und des Eisens im Tiegel fortdauernd zu beobachten. Je heißer das Eisen wurde, um so größer wurde seine Absorptionsfähigkeit für Kohle, und bei seiner Abkühlung war dann die Trennung von Graphit und Eisen leicht wahrzunehmen. In dem einen Falle enthielt die Schmelzmasse so viel Graphit, daß sie in sehr heißem Zustande teigig und beim Abkühlen hämmerbar war. Der maximale Kraftbetrag, den Fisher anwandte, war 50 KW oder 67 PS. Diese Energiemenge wurde von geeigneten Transformatoren geliefert. Die erzielte Hitze betrug nach den vorgenommenen Schätzungen 2500—2725° C. In manchen Fällen scheint sie jedoch 3500—4000° erreicht zu haben. Die Stärke des elektrischen Stromes war 1200 Amp. Manchmal war die Temperatur so hoch, daß die Form des Tiegels durch blaue Gläser hindurch nicht beobachtet werden konnte. Aber auch bei dieser Hitze war der Tiegel sehr

widerstandsfähig und ließ sich ohne weiteres mit eisernen Zangen anfassen. Bei diesen hohen Temperaturen besitzen Eisen und Graphit zueinander starke Affinität, so daß manchmal die geschmolzene Masse ein Loch in den Tiegel machte. (Man wird die weitere Bestätigung dieser Fisherschen Angaben abwarten müssen.)

Neuerdings erhielt La Rosa im Laboratorium der Universität zu Palermo mit Hilfe von elektrischen Funkenentladungen, die auf Graphit einwirkten, Kristallteile, die den Rubin ritzten und auch in ihren sonstigen Eigenschaften den Diamanten entsprachen. Diese Eigenschaften sind jedoch auch dem Karborundum, einer Verbindung von Kohlenstoff und Silizium eigen, so daß Verwechslungen nicht ausgeschlossen erschienen. Die Versuche wurden deshalb unter sorgfältigem Ausschluß jeder Spur von Kieselsäure wiederholt, wobei die gleichen Resultate erzielt wurden. Es scheint sonach auch hier eine Synthese der Diamanten vorzuliegen, die allerdings gleichfalls noch einer weiteren Bestätigung bedarf.

Weitere Versuche zur künstlichen Herstellung von Diamanten rühren von I. Friedländer und von v. Haßlinger her. Es wurde dabei Kohlenstoff in Olivin gelöst. Die Bestimmung der Eigenschaften geschah in erster Linie lediglich nach der physikalischen Seite hin. Die physikalische Prüfung der Eigenschaften der erhaltenen kleinen Kriställchen fiel derart bejahend aus, daß man wohl behaupten kann, es seien Diamanten erhalten worden.

Ein Verfahren, das mit ganz neuen Mitteln einen neuen Weg zu eröffnen scheint, rührt von Werner v. Bolton her und wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Firma Siemens & Halske in Berlin ausgeführt. Im großen und ganzen ist das Verfahren ziemlich einfach. Schon früher hatte v. Bolton beobachtet, daß das Leuchtgas durch Quecksilberdämpfe zersetzt wird. Läßt man nun dieses Gas auf Verbindungen von Quecksilber mit Metallen, auf „Amalgame", einwirken, so scheidet sich dabei der im Leuchtgas enthaltene Kohlenstoff sowohl in der Form schwarzer, nicht kristallisierter Kohle ab, wie auch in Form der kristallisierten Kohle, des — Diamanten.

Diese kristalisierten Diamanten waren noch unendlich klein. Es kam also zunächst darauf an, sie zum Wachsen zu bringen. Nun

ist es eine alte Erfahrung, daß man kleine Kristalle dadurch vergrößern kann, daß man ihnen einige aus der gleichen Substanz bestehende, bereits fertige Kristalle, „Mutterkristalle“, darbietet, an denen sie sich ansetzen und auf denen sie weiter wachsen. Aus der Zersetzung des Leuchtgases durch Metall-Quecksilberverbindungen, also durch Amalgame, und aus der Vergrößerung des Wachstums durch die Verwendung von „Mutterkristallen“ setzt sich nun das Boltonsche Verfahren zusammen. Als Amalgam dient Natriumamalgam. Dieses kam in ein mäßig weites, unten zusammengeschmolzenes Glasrohr, das am oberen Rande mit feinem Diamantpulver — den „Mutterkristallen“ — bestreut wurde. Damit das Diamantpulver haftete und nicht herunterfiel, bestrich man es zuvor mit einer Wasserglaslösung. Dann wurde durch diesen einfachen Apparat vier Wochen lang Leuchtgas hindurchgeleitet.

Das Leuchtgas zersetzte sich hierbei in der oben erörterten Weise, es schied sich einesteils Kohlenstoff ab, andererseits aber entstanden auf der mit Diamantpulver beschickten Schicht des Glases stärker glänzende Kristalle, die bei näherer Prüfung das Verhalten des — Diamanten zeigten! Freilich waren auch diese Diamanten noch sehr klein, aber jedenfalls ist damit vielleicht ein neuer und, wie es scheint, sehr einfacher Weg gegeben, um kristallisierten Kohlenstoff, also künstliche Diamanten, zu erhalten. Es wird nun die nächste Aufgabe sein, auf diesem Wege weiter zu schreiten und vor allem zu versuchen, ein noch besseres Wachstum des abgeschiedenen kristallisierten Kohlenstoffs herbeizuführen.

A. Ludwig und H. Hoyermann änderten das Verfahren Moissans dadurch ab, daß sie anstatt des von diesem verwendeten Eisens andere Metalle als Lösungsmittel für den Kohlenstoff verwendeten. Es kamen Silber, Lithium und Titan sowie auch Eisen selbst zur Anwendung. Ein sicherer Beweis für die Diamantbildung erscheint jedoch nicht erbracht.

Das gleiche gilt von den Versuchen Burtons, der Kohlenstoff in calciumhaltigem Blei auflöste und die Legierung dann bei Rotglut durch Wasserdampf zersetzte.

Beachtenswert erscheinen die Versuche von Boismenu. Moissan löste, wie oben dargelegt, Kohlenstoff in flüssigem Eisen und

führte durch plötzliche Abkühlung eine Kristallisation dieses Kohlenstoffes herbei. Nun enthält ja auch das Karbid Kohlenstoff, der an Calcium gebunden ist, und es erschien daher nicht ausgeschlossen, daß sich aus geschmolzenem Karbid ebenfalls kristallisierter Kohlenstoff, also Diamant, würde gewinnen lassen. Boismenu schmolz daher das Calciumkarbid nach einem besonderen Verfahren, wozu er sechs Stunden brauchte, und setzte es dabei gleichzeitig der Wirkung des elektrischen Stromes aus. Nach den über die Ergebnisse gemachten Angaben entstand dabei eine schlackenartige Masse, die über Nacht in Wasser geworfen wurde, worin sich ein Teil davon zersetzte. Aus der schwarzen Masse des Rückstandes blitzten hell und klar kleine Diamanten hervor. Die Untersuchung durch Mineralogen und bedeutende Juweliere ergab, daß es sich tatsächlich um echte Steine handelt. Der größte hatte, den erwähnten Angaben zufolge, eine Länge von 2,7 mm, und es ließen sich auf ihn 32 Facetten aufschleifen. Seine Herstellung dauerte zwölf Stunde.n Bei den Versuchen stellte sich heraus, daß die Steine um so größer werden, je länger man den elektrischen Strom auf die Karbidschmelze einwirken läßt. In sechs Stunden bildeten sich, wie berichtet wurde, Kristalle von 1½ mm Länge, in neun Stunden solche von 2,1 mm, und in zwölf Stunden die 2,7 mm großen. Man müßte also nach den Berechnungen Boismenus in 72 Stunden Kristalle von 15 mm Länge und 60 Karat Gewicht erzeugen können. Ob dies tatsächlich der Fall sein wird, müssen erst weitere Versuche lehren.

Jedenfalls scheint die Möglichkeit der Synthese dieses herrlichsten aller Edelsteine als zweifellos erreicht — ein Erfolg, der vorerst allerdings nur in wissenschaftlicher Hinsicht Interesse darbietet.

Die Preise der synthetischen Edelsteine.[1])

Der Preis für Rubine, Saphir und weißer Saphir in prima Schliff betrug in Friedenszeiten 5 M. bis 15 M. Es werden auch geringere Qualitäten angeboten, doch kommen diese für Gold- und Platina-Fassungen nicht in Betracht. Auch beim synthetischen Stein

---

[1]) Nach Mitteilungen der „Internationalen Edelstein-Compagnie, G. m. b. H.“ zu Berlin.

schwanken die Preise. Es spielen, wie bei dem Naturprodukt, Farbe, Reinheit und Vollkommenheit des Schliffs eine große Rolle.

Schwer, ja fast unmöglich ist es für Natursteine feststehende Werte anzugeben, da Farbe und Reinheit der Steine oft eine hundertfache Wertsteigerung zulassen. Aber auch Angebot und Nachfrage rufen Umwälzungen auf dem Edelsteinmarkt hervor.

Kleinere Rubine und Saphire in schöner Farbe. kosten[1]) etwa 40 Mark pro Karat. Ueber ¼ Karat verschiebt sich das Verhältnis, da Rubine bei zunehmender Größe im Werte steigen und sogar noch den Brillant, der ungefähr im Quadrate seines Wertes wächst, übertreffen. 1 karäter Rubine kosten daher ca. 500 M. und darüber.[2]) Saphire etwa 150 M. Die Preise verstehen sich für Steine erster Qualität, also Rubin von tiefroter Farbe, deren Fundorte in Oberbirma liegen und Saphire von kornblauer Farbe, meistens aus Siam stammend, doch müssen diese Zahlen beim Vergleich mit synthetischen Steinen herangezogen werden, da dieselben das Naturprodukt an Schönheit oft noch übertreffen. Bei größeren Steinen ist der Preisunterschied ein enormer, da der Preis für synthetische Steine bei größeren Steinen pro Karat sinkt wegen der geringeren Schleiferkosten, während, wie oben erwähnt, die Natursteine erheblich im Werte steigen. So wird ein 5 karäter Rubin, der in schöner Farbe und Reinheit zu den Seltenheiten gehört, auf ca. 20 000 M. geschätzt, und hierbei muß noch beachtet werden, daß durch Nachfrage derartige Ausnahmestücke fabelhafte Liebhaberwerte erzielten. Der Smaragd kann ungefähr so hoch eingeschätzt werden wie der Rubin, doch spielt hier nicht die Größe eine so große Rolle, als die Reinheit der Steine, da dieser Stein selten rein auftritt. Ein fehlerhafter 1 karäter Smaragd erster Qualität kostet ca. 400 M. Die Synthese des Smaragds ist noch nicht vollkommen geglückt[3]), doch bringt die J. E. C. Smaragde in den Handel, welche ca. 75 Prozent Smaragdstoff enthalten und auch in der Härte mit dem Naturstein übereinstimmen.

---

[1]) Bei allen Preisangaben sind die Verhältnisse in Friedenszeiten zu Grunde gelegt. Die anormalen Verhältnisse während des Krieges können nicht zum Gegenstand von Betrachtungen gemacht werden.

[2]) Siehe die Ausführungen Seite 60.

[3]) Siehe die Ausführungen Seite 43.

V. TEIL.

Die wirtschaftliche Bedeutung der synthetischen Edelsteine und der Kampf um ihre Bezeichnung.

Es ist leicht zu verstehen, daß der im Verhältnis zu den natürlichen Edelsteinen ziemlich niedrige Preis der synthetischen Edelsteine, insbesondere des Rubins und der verschiedenen Saphire, dazu beigetragen hat, den Marktpreis der natürlichen Edelsteine herabzudrücken. Dies gilt hauptsächlich für kleine Steine. Nach Angaben von Doermer kosten synthetische Rubine nur 4—10 M. das Karat, während große natürliche Rubine dauernd überaus selten und teuer geblieben sind. Ein guter Rubin von 1 Karat kostet ungefähr 700 M., ein erstklassiger von 2 Karat 8000—10 000 M., und vor wenigen Jahren wurde ein 3karätiger Stein sogar noch für 27 000 M. verkauft. Die große Verwechselungsgefahr dieser teuren Steine mit den synthetischen Erzeugnissen der chemischen Industrie hat aber dazu geführt, daß die Pfandhäuser schon lange keine Rubine und Saphire mehr annehmen.

Es ist unter diesen Umständen zu begreifen, daß die Juweliere in Deutschland, Oesterreich, Frankreich und in anderen Ländern, die auch einen Teil ihrer kleinen hochbezahlten natürlichen Edelsteine entwertet sahen, in sehr energischer Weise hiergegen Front zu machen versucht haben. Um die Konkurrenz der synthetischen Steine nach Möglichkeit zu erschweren, bemühten sie sich auch, die Hilfe der Gesetzgebung zu erhalten, um die synthetischen Produkte durch die Bezeichnung „Kunststeine" in den Augen des nichtsachkundigen Publikums herabzusetzen. Dieser Kampf dürfte zwar auch in der Gegenwart noch nicht abgeschlossen sein, immerhin erscheinen aber die großen Anstrengungen der sich in ihrem Besitzstand bedroht fühlenden Interessenten allgemein interessant genug, um hier in großen Zügen geschildert zu werden.

Man versuchte vor allem, wie bereits erwähnt, dem Vertrieb der synthetischen Steine im Handel dadurch Schwierigkeiten zu bereiten, daß man gesetzlich die Bezeichnung dieser Produkte als „Kunststeine" zu erreichen trachtete. Die allgemeine Annahme einer solchen Bezeichnung, für die sich auch die Berliner Handelskammer

und die Handelskammern zu Frankfurt a. M., Freiburg, Heidenheim, München, Pforzheim, Stuttgart und der Gewerberat von Idar ausgesprochen haben, würde sicherlich die synthetischen Steine in den Augen des großen Publikums, und besonders der Frauen, deren Psychologie in dieser Hinsicht besonders geartet ist, stark herabgesetzt haben, denn die große Mehrzahl der Laien verbindet nun einmal mit dem Begriff des „Kunstprodukts" stets den des „minderwertigen Ersatzstoffes". Die glatte Erfüllung aller Wünsche, welche die Juweliere in einseitigem Privatinteresse wiederholt ausgesprochen haben, wäre aber sicherlich als eine ungerechte Maßregel anzusehen, da ja im Gegensatz zu den vielen „Kunststoffen", die in der Tat nur als mehr oder minder vollkommene „Ersatzstoffe" angesehen werden dürfen, bei den synthetischen Edelsteinen die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften durchaus denjenigen der natürlichen Edelsteine entsprechen. Allerdings dürfte wohl die Entstehung der synthetischen und der natürlichen Steine auf verschiedene Weise erfolgt sein, was aber für die Eigenschaften in letzter Linie doch als gleichgültig anzusehen ist, da man ja auch über die Entstehung der natürlichen Steine kaum etwas Sicheres weiß. Es fragt sich nun aber, ob das Publikum in letzter Linie die Edelsteine aus Freude an dem schönen Glanze und dem prächtigen Farbenspiel sowie ihrer großen Beständigkeit wegen kauft, oder ob vornehmlich die Sucht, etwas besonders Wertvolles zu besitzen, was sich nur reiche Leute verschaffen können, beim Kauf überwiegt. Die je nach dem Standpunkt des Edelsteinliebhabers verschiedenartige Beantwortung dieser Frage dürfte jedenfalls für die Annahme oder Ablehnung der Bezeichnung der Edelsteine als „Kunststeine" oder als „synthetische Steine" entscheidend sein. Man hat sich dann aber nach langen Streitigkeiten und Prozessen schließlich dahin geeinigt, die Handelsbezeichnung der synthetischen Edelsteine derart festzusetzen, daß man sie als „künstliche Rubine" und „künstliche Saphire" bezeichnet und diesem Namen in Klammern die Bezeichnung (synthetisch) beifügt. Doermer erblickt darin wohl nicht mit Unrecht eine gewisse Vergewaltigung der neuen Industrie, denn die Bezeichnung „synthetischer Rubin" war eine jeden Zweifel ausschließende An-

gabe, ferner in wissenschaftlicher Beziehung durchaus einwandfrei und auch wohl dem gebildeten Laien ohne weiteres verständlich. Wenn man übrigens, wie es mehrfach geschehen ist, gesagt hat, daß der einfache Mann aus dem Volke sich unter „synthetisch" nichts Rechtes vorstellen könne, so tut man wohl dem deutschen Volke mit seiner sonst stets so hoch gerühmten allgemeinen Bildung doch wohl bitter Unrecht, wenn man plötzlich erklärt, es wisse nicht, was eine „synthetische Verbindung" sei. Nicht mit Unrecht hat auch der Direktor der Elektrochemischen Werke G. m. b. H. zu Bitterfeld, Dr. F. Rothe, in einem Vortrag, den er auf dem Verbandstage der Grossisten des Edelmetallgewerbes am 9. Juni 1913 gehalten hat, darauf hingewiesen, daß auch in Arbeiterzeitungen allgemein verständlich geschriebene Aufsätze über künstliche Edelsteine erschienen sind, worin den Lesern auseinandergesetzt wird, daß infolge der identischen Eigenschaften mit den Naturedelsteinen diese künstlichen Edelsteine den Namen „synthetische Edelsteine" führen.[1])

Die Tatsache, daß die Juweliere große Summen für die Beschaffung von natürlichen Edelsteinen aufgewendet haben und nun infolge dieser chemischen Entdeckung eine Minderung ihres Vermögens befürchten, kann für den Chemiker und auch für die volkswirtschaftliche Beurteilung dieser Frage niemals allein ausschlaggebend sein, denn mit einer solchen Wertveränderung muß im Zeitalter der Technik schließlich jedes Gewerbe rechnen, und es geht wahrhaftig nicht an, daß man in jedem Fall nach dem Staat als der letzten Hilfe ruft.

Der Verband deutscher Juweliere, Gold- und Silberschmiede, hat sich auf seinen Verbandstagen in den Jahren 1910 und 1911 zu Berlin und Rothenburg ob der Tauber darüber ausgesprochen, daß die Wertminderung der Natursteine durch die synthetischen Produkte als eine unerhörte Benachteiligung aufzufassen sei. Die Ausführungen des Wortführers dieser Kreise, des Herrn O. Müller, Berlin, auf dem 10. Verbandstage sind aber so überaus kennzeichnend als Dokument zur Auffassung der Juweliere, daß sie im Folgenden wörtlich wiedergegeben seien:

---

[1]) Siehe auch Seite 68.

„Wir Goldschmiede, die wir diese Kristalle mit teurem Gelde erworben haben, könnten uns nun, wie ich schon vorher angedeutet habe, unseres glänzenden Besitzes behaglich und profitlich erfreuen, wenn nicht die habgierige Industrie im Verein mit der entdeckungslüsternen Wissenschaft danach trachteten, uns für unsere Naturprodukte einen Ersatz zu bescheren, welcher mehr und mehr synthetisch sein soll, d. h. die Eigenschaften des Naturstoffes besitzt oder besitzen soll. Es ist nämlich festgestellt, daß die Bezeichnung dieser Kunstprodukte als Kristalle doch nicht immer zutreffend ist, man kann ihre Struktur vielfach nur eine kristallinische nennen, da sie aus einer wenn auch in hohem Hitzegrade geschmolzenen Masse, also einem sogenannten Schmelzflusse, besteht; auch ist es, wie z. B. bei dem blauen Saphir, bis vor kurzem noch nicht gelungen, ihn wirklich eidessicher aus reinem Korund darzustellen. Man hat irgend eine kleine Zutat, sei es Kieselsäure oder ein anderer Stoff, zu Hilfe nehmen müssen, um der blauen Farbe Haltbarkeit zu verleihen, oder hat einen anderen Farbstoff als die Natur verwendet. Aehnlich steht es um den vielgerühmten synthetischen Alexandrit; auch er entspricht nicht ganz dem natürlichen, es fehlt dem künstlichen an Beryllerde, wie mir ein Sachverständiger versicherte, und auch an Reinheit.

Ich bin daher der Ansicht, daß das Gesetz gegen den unlauteren Wettbewerb bezüglich der künstlichen Edel- und Halbedelsteine, soweit es sich um die „Beschaffenheit der Ware" handelt, uns Interessenten die Pflicht auferlegt, daß man unter Diamanten, Rubinen, Saphiren, Smaragden, Alexandriten nur solche Edelsteine verstehen kann und darf, welche die Natur hervorgebracht hat. Alle Erzeugnisse der Industrie dürften nur mit Bezeichnungen versehen sein, welche ihrem Stoff entsprechen, oder man soll den Kunstprodukten, wie man dies bei anderen Erzeugnissen gemacht hat, ich erinnere nur an Ambroid und dergleichen, neue der Erfindung Rechnung tragende Namen geben. Man dürfte demnach nur von einem roten Korundfluß oder meinetwegen Rubinoid oder Miethenit sprechen, nicht aber diese

Erzeugnisse mit den Edelnamen: Rubine oder Saphire bezeichnen. Das bürgerliche Gesetzbuch sagt in seinem § 823: „Wer vorsätzlich oder fahrlässig das Leben, den Körper, die Gesundheit, die Freiheit, das Eigentum oder ein sonstiges Recht eines andern widerrechtlich verletzt, ist dem anderen zum Ersatz des darauf entstehenden Schadens verpflichtet." Es ist nun ganz fraglos, daß durch die widerrechtliche Bezeichnung der Kunstprodukte das Eigentum, das Kapital, das wir Juweliere in solchen Naturprodukten angelegt haben, ganz empfindlich geschädigt werden kann. Um nicht erst diesen Schaden anwachsen zu lassen, müssen wir alle Mittel und Hebel in Bewegung setzen, ihn schon im Keime zu ersticken."

Nach diesem Referat, bei dem zum Schluß natürlich aber doch auch die geistvolle Arbeit des Chemikers, die man wirtschaftlich so scharf bekämpft, gepriesen wurde, wurde dann folgende Resolution angenommen:

„Der 10. Verbandstag deutscher Juweliere, Gold- und Silberschmiede erklärt in seiner Sitzung am 9. August 1910 zu Berlin es für widerrechtlich und gegen die guten Sitten verstoßend, wenn für die Benennung der Kunstprodukte Namen oder Bezeichnungen gebraucht werden, die nur den Naturprodukten zustehen und für diese im Handel und in der Wissenschaft gebraucht wurden."

Eine erschöpfende Darstellung der Frage, wie die synthetischen Edelsteine im Handel zu bezeichnen seien, enthält endlich das Gutachten von Professor Dr. A. Osterrieth, Berlin, das im Auszug in der „Umschau" vom 4. April 1914, S. 290—293, wiedergegeben ist.

Osterrieth wurde die Frage vorgelegt, ob es als unlautere Ankündigung im Sinne des § 3 UWG. oder als Verstoß gegen die guten Sitten im Sinne des § 1 UWG. angesehen werden könne, ob

1. die Elektrochemischen Werke G. m. b. H., Bitterfeld, die von ihr nach dem bekannten Verfahren (Wild-Miethe-Verneuil) hergestellten Korunde als synthetische Edelsteine bezeichnen dürfen,

2. sie einen farbenverändernden, grünlichen Korund als synthetischen orientalischen Alexandrit bezeichnen dürfen.

Mit voller Schärfe weist Osterrieth darauf hin, daß man die synthetischen Edelsteine der Neuzeit nicht mit den älteren Nachahmungen von Edelsteinen vergleichen dürfe, die im wesentlichen aus Glasflüssen aus starker Lichtbrechung bestanden haben. Es wird dann weiter darauf hingewiesen, daß die natürlichen und die hergestellten Korunde in chemischer und physikalischer Beziehung keinerlei Unterschiede aufweisen. Läßt sich nun die Bezeichnung „Edelsteine" auf diese technisch hergestellten Korunde anwenden, und ist die Bezeichnung „synthetische Edelsteine" geeignet, den Unterschied zwischen den hergestellten und den Naturkorunden zutreffend und einer dem Sprach- und Verkehrsgebrauch entsprechenden Weise zum Ausdruck zu bringen?

Nach Brauns in seinem Werke „Das Mineralreich", S. 188, verdienen solche Mineralien die Bezeichnung „Edel", die große Härte, Schutz gegen Abnutzung, Durchsichtigkeit, Farblosigkeit oder schöne Färbung und verhältnismäßige Seltenheit aufweisen; sie dürfen nicht zu massenhaft und verbreitet auf der Erde vorkommen. Da nun die natürlichen und die künstlich hergestellten Korunde, wenn man von der Seltenheit absieht, keinerlei Unterschiede aufweisen, so darf man beide Steine wohl als Edelsteine bezeichnen.

Es wird nun aber eingewendet, daß den künstlichen Steinen eben dieses Merkmal der Seltenheit fehle, denn es handelt sich eben bei Edelsteinen um Liebhaberwerte, wie es sich bei jeder Sammlung, seien es Briefmarken oder Kupferstiche, ebenfalls um Liebhaberwerte handeln wird und handeln kann. (Mitteilungen des Verbandes deutscher Juweliere, Gold- und Silberschmiede, 6. Jahrgang, Nr. 4, 15. Februar 1913, S. 8.)

Demgegenüber ist jedoch darauf hinzuweisen, daß der Begriff der Seltenheit durchaus relativ ist und je nach dem angelegten Maßstabe wechselt. Z. B. sind Diamanten von über 100 Karat höchst selten, während kleinere Diamanten sehr häufig vorkommen. Ferner gibt es auch eine ganze Reihe von Mineralien, die viel seltener vorkommen als die Edelsteine, und trotzdem fällt es niemand ein, sie unter die Edelsteine zu zählen. Deshalb erklärt Osterieth es für richtiger, zu sagen: „Edelsteine sind selten, weil sie Edelsteine sind", als „sie sind Edelsteine, weil sie selten sind".

Was den Liebhaberwert anbetrifft, so wird er außerdem noch durch verschiedene Faktoren weitgehend beeinflußt, die zum Teil nicht in den Eigenschaften der Sache selbst liegen. Auch auf dem Gebiete der Edelsteine gibt es eine Mode. Wenn ein einflußreicher Mann eine Vorliebe für einen bis dahin wenig beachteten Stein zur Schau trägt, so vermag er den Stein in Mode zu bringen, dann muß „man" ebenfalls solche Steine tragen, und infolgedessen wächst die Nachfrage wie der Preis, so daß der Stein seltener wird. Mit dem Wechsel der Mode fallen aber auch häufig Nachfrage, Preis und Seltenheit. Daß bei der Liebhaberei für Edelsteine Mode und Snobbishness eine große Rolle gespielt haben, kann ebenfalls nicht bestritten werden, und deshalb erscheint es kaum angebracht, dem Begriff des „Liebhaberwertes" eine ausschlaggebende Bedeutung für die Beurteilung der Frage beizumessen, ob ein Stein zu den Edelsteinen zu rechnen sei oder nicht.

Osterrieth, der so energisch für die richtige Bezeichnung der synthetischen Edelsteine eintritt, hebt andererseits doch hervor, daß man auf die künstliche Herstellung hinweisen müsse, was ja durch die Bezeichnung „synthetisch" auch genügend geschehen würde. In der Chemie spricht man ja auch vom synthetischen Indigo, vom synthetischen Kautschuk, dem synthetischen Kampfer und synthetischen Riechstoffen.

Der Ausdruck „synthetisch" besagt einmal, daß der Stoff künstlich hergestellt sei, und ferner, daß er auf chemischem, also wissenschaftlich methodischem Wege in einer mit dem Naturstoff vollkommen identischen Zusammensetzung und mit gleichen physikalischen Eigenschaften hergestellt sei.

Dagegen drücken die Ausdrücke „künstlich" oder „Kunst" — in Verbindung mit dem Namen des betreffenden Stoffes — nur den zuerst angedeuteten Gedanken der künstlichen Herstellung aus; sie enthalten aber keinen Hinweis auf die chemische oder physikalische Uebereinstimmung des Kunsterzeugnisses mit dem Naturstoff und auf die wissenschaftliche Methode seiner Darstellung.

Die durch Verbindung des Wortes „Kunst“ mit einem Stoffnamen zusammengesetzten Ausdrücke — Kunstleder, Kunstwein, Kunstseide — lassen über die chemische und physikalische Beschaffenheit Zweifel bestehen. Kunstleder ist kein synthetisches Leder; Kunstwein ist kein synthetischer Wein. Unter einem Kunstrubin könnte man nach Osterrieth auch eine Nachahmung aus Glasfluß verstehen, und die Bezeichnung „Kunstsaphir“, „Kunstrubin“ würde die synthetischen Edelsteine auf die Stufe der Glasflußnachahmungen herabwürdigen.

Der Schluß, zu dem Osterrieth daher kommt, ist, daß im Edelsteinhandel scharfe, genaue und nichts verschleiernde Bezeichnungen eingeführt werden sollten, wobei die Ausdrücke „synthetische Edelsteine“, „synthetische Korunden“, „synthetischer Saphir“, „synthetischer Rubin“ usw. als die einzig zutreffenden zu erachten sind. Da die Erfindung der Edelsteinsynthese nicht mehr rückgängig zu machen ist und auf die Dauer auch die Verwendung der synthetischen Edelsteine in der Technik und im Juweliergewerbe sehr stark zunehmen wird, so sollten die Juweliere, anstatt daß sie einen vollkommen aussichtslosen Kampf gegen die synthetischen Edelsteine führen, lieber auf Mittel sinnen, wie man dem natürlichen Edelstein seine Verwendung und seinen Wert möglichst sichern, und wie man die synthetischen Edelsteine für die Goldschmiedekunst im weitesten Sinne fruchtbar machen kann. Als das einzig berechtigte Mittel in diesem Kampf zwischen Naturprodukt und synthetischem Edelstein bleibt demnach nur die sachgemäße Aufklärung des Publikums über die durch die Herstellung der synthetischen Produkte veränderte Lage des Marktes. So verwerflich der Verkauf von weißen Saphiren oder von Glasflußimitationen als Diamanten erscheint, so unberechtigt wäre die Forderung, die synthetischen Edelsteine mit dem wirtschaftlich geradezu verderblichen Odium der „Kunstprodukte“ zu belasten. Die zahlreichen Aufsätze, welche in den letzten Jahren über diese Produkte der chemischen Industrie in Zeitschriften und in den Tageszeitungen erschienen sind, haben niemals einen Zweifel darüber gelassen, daß es sich um Laboratoriumsprodukte handele. Wer aber unter allen Umständen für einen natürlichen Edelstein in Zukunft eine

große Summe anlegen will, dem bleibt schließlich nichts anderes übrig, wenn er der Reellität des Verkäufers nicht unbedingt traut, als daß er sich die im Verhältnis zu dem Kaufpreise bei größeren Stücken nicht allzu großen Kosten und die Mühe nicht verdrießen läßt, die Identität des betreffenden Steines, soweit dies mit den Mitteln der Wissenschaft und Technik überhaupt möglich ist, feststellen zu lassen.

In der letzten Zeit hat übrigens auch eine gewisse Annäherung zwischen den Auffassungen der Industrie und der Juweliere stattgefunden, indem man sich dahin geeinigt hat, die handelsübliche Bezeichnung der synthetischen Edelsteine als „künstliche (synthetische) Edelsteine" zu verwenden. Diese Bezeichnung bedeutet zweifellos einen gewissen Ausgleich zwischen den früher einander so schroff gegenüberstehenden Interessen und dürfte schließlich auch im wahren Interesse des kaufenden Publikums liegen, das nunmehr in geringerem Grade der Gefahr ausgesetzt erscheint, beim Einkauf übervorteilt zu werden.

VI. TEIL.

Die künstlichen Perlen.

Der Wert der Perlen hat schon früh den Wunsch rege werden lassen, für sie einen billigeren Ersatz zu schaffen. So entstanden die unechten Perlen, die man in alten Zeiten aus Alabaster schliff und dann, um den matten Glanz zu erzielen, mit Wachs tränkte. Im Jahre 1656 kam aber die heute als Perlennachahmung sehr geschätzte, von dem Franzosen Jacquin erfundene sogenannte „Wachsperle" auf. Diese „Wachsperle", die heute noch als künstliche Perle eine bedeutende Rolle spielt, wird in folgender Weise hergestellt: Man bläst zunächst ein Glaskügelchen aus sehr dünnem, klarem Glas. Dieses wird dann mit „Perlenessenz" ausgefüllt. Die Perlenessenz ist es, die der Nachahmung einen ähnlichen matten und schönen Glanz verleiht, wie er den echten Perlen eigen ist. Um nun geringe Mengen von Perlenessenz zu gewinnen, muß man große Mengen einer besonderen Fischart, des Ukelei, eines Weißfisches, fangen, der sich in verschiedenen Meeren findet. Es ist ein winziges Fischchen, von dem nicht weniger als etwa 50 000 Stück nötig sind, um nur ein Kilo Perlenessenz zu gewinnen, die schon infolge dieses Umstandes einen hohen Preis hat. Um aber aus dem Ukelei die Essenz selbst herzustellen, ist noch ein umständliches Verfahren nötig. Die kleinen Fische müssen jeder einzeln sorgfältig abgeschuppt werden. Die Schuppen läßt man dann in Salzwasser liegen. Hierauf werden sie gereinigt, darauf folgt Einlegen zunächst in Alkohol und hierauf in eine wässerige Lösung von Ammoniak. Durch diese Verfahren wurden nacheinander organische Substanz, Fett und zuletzt das Schuppengerüst aus den Schuppen herausgelöst. Es bleibt nur noch der oberste, den feinen Glanz des Fisches bewirkende Belag der Schuppen übrig. Dieser setzt sich aus der ammoniakalischen Lösung allmählich in Form eines äußerst feinen Schlammes am Boden der Gefäße nieder, in denen die Behandlung erfolgte. Nun muß die ammoniakalische Lösung mit großer Sorgfalt abgehebert oder abgegossen werden, worauf die eigentliche „Perlenessenz" zurückbleibt. Die Herstellung dieser geschieht nur an wenigen Orten der Erde,

und da zum Erhalt einer guten Essenz geübte Arbeitskräfte und Erfahrung nötig sind, so ist wegen dieses und der eben angeführten übrigen Umstände ihr Preis ein sehr hoher. Infolgedessen kann auch der Preis guter künstlicher Perlen kein niedriger sein.

Damit ist die Wachsperle fertig, die der Kenner allerdings an verschiedenen Merkmalen von der echten zu unterscheiden weiß. Einzelne Fabriken stellen ganz wunderbare Imitationen her, die dadurch noch mehr als echte erscheinen, weil die Glaskugeln nicht ganz regelmäßig geblasen sind, sondern einzelne kleinere Unregelmäßigkeiten aufweisen, wie sie sich auch an den echten Perlen finden.

Man hat im letzten Jahrzehnt so viele Perlen gefischt, und gleichzeitig ist der Bedarf daran so gestiegen, daß man jetzt nicht mehr genug Perlenmuscheln findet. Da man nun oft Hunderte, ja Tausende von Muscheln öffnen muß, ehe man in einer einzigen eine Perle entdeckt, so hat man schon vor geraumer Zeit begonnen, eine große Anzahl von Muscheltieren auf künstlichem Wege zur Erzeugung von Perlen zu veranlassen. Man hat zwischen ihre Schalen Steinchen, Teile von Pflanzen (Algen) usw .u sw. gebracht, wodurch sie gereizt wurden, die Perlensubstanz auszuscheiden. Auf solche Weise erzeugte Perlen weisen eine unregelmäßige Form auf. In neuester Zeit hat nun T. Southwell, der wissenschaftliche Beirat der größten Perlenfischervereinigung Ceylons, in gewissen Fischen einen Parasiten gefunden, der ganz besonders geeignet sein soll, die Hervorbringung guter Perlen zu veranlassen. Southwell will nun diese Fische im Großen züchten, sie mit dem Parasiten nähren und dann an den Stellen aussetzen, wo sich die Perlmuscheln befinden. Er hofft, so die Zahl der in den Muscheln gefundenen Perlen beträchtlich vergrößern zu können. Ob er recht behalten wird, kann selbstverständlich erst die Zukunft lehren.

Literatur.

Ebelmen, Annales de Chimie et de Physique, Band XXII, 1848.

Sénarmont, Annales de Chimie et de Physique, Band XXX, 1850.

Daubrée, Etudes et experiences synthétiques sur le métamorphisme, 1860.

Hautefeuille, Bulletin de la société minéralogique, Band I, 1878.

Friedel, Bulletin de la société minéralogique, Band II, 1879.

Sarasin und Margottet, Bulletin de la société minéralogique, Band IV, 1881.

Bourgeois, Reproduction artificielle des minéraux, Encyclopédie chimique de Frémy, Band II, 1884.

Boutan, Diamant. Encyclopédie chimique de Frémy, Band II, e. Teil, 1886.

Friedel, Agenda du Chimiste, 1887.

Lapparent, Cours de minéralogie, 1890.

Frémy, La synthèse du rubis. 1891.

Moissan, Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris. Band CXV, 1892; Band CXVI, 1893.

Verneuil, Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Band CXXXV, 1902.

Verneuil, Annales de Chimie et de Physique, 1904.

Escard, Les fours électriques et leurs applications industrielles, 1905.

Fisher, Referat im „Elektrotechnischen Anzeiger" 1906 No. 2.

Paris, Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris, Band CXLVII, 1908.

Miethe, Deutsche Goldschmiede-Zeitung, Leipzig, Jahrgang 1908, Nr. 1.

Wild, Centralblatt für Mineralogie usw. Jahrgang 1908, Nr. 6.

Honoré, L'Illustration, 1908, Nr. 3433.

Doelter, Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Band CXVII, Abt. I, Juni 1908.

Wild, Deutsche Edelsteine. Broschüre der Deutschen Edelstein-Gesellschaft m. b. H., Druck v. Knapp in Halle 1908.

Brauns, Aus der Natur. 1908/09, Nr. 21; 1909, Nr. 2.

Neuburger, Die Welt der Technik, 1909, Nr. 9.

Givet, Le Monde Illustré, 1909, S. 346.

Bauer, Chemiker-Zeitung, 1909, Nr. 114.

La Rosa, Referat im „Prometheus“, 1909, Nr. 1041.
Sacerdote, Chemiker-Zeitung, 1909, Seite 1324.
Meyère, Chemiker-Zeitung, 1909, Seite 1324.
Colin, Revue Générale de Chimie pure et appliquée, Band XII, 1909, Nr. 24.
Doelter, Oesterreichische Chemiker-Zeitung, 1909, Nr. 3; Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide, Band IV, 1909, Nr. 4; „Scientia“ Rivista de Scienza, Band V, 1909, Nr. 2.
Wodiska, Book of precious stones. London 1909.
Verneuil, Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 1910. 150. 185.
Doelter, Das Radium und die Farben. Verl. v. Th. Steinkopf. Dresden 1910.
Baskerville, Chemiker-Zeitung 1910, Nr. 8.
Bauer, Edelsteinkunde, 2. Aufl. 1910.
A. Eppler, Die Schmuck- und Edelsteine. Band II der gewerblichen Materialkunde des deutschen Werkbundes, 464 Seiten. Stuttgart 1912, F. Krais. Vgl. hier besonders die Ausführungen über die synthetischen Korunde, Seite 273—284.
Duisberg, Ueber künstliche Edelsteine. Zeitschrift für angewandte Chemie 1912. Heft. S. 3.
Jean Escard, Les pierres précieuses. 250 Seiten. Dunod u. Pinat. Paris 1914. Ein sehr eingehendes Werk mit einer außerordentlich reichhaltigen Bibliographie über natürliche und synthetische Edelsteine.
L. Doermer, Abschnitt „Mineralsynthesen“ (Edelsteine) im 4. Bande der „Encyclopädie der technischen Chemie“ von F. Ullmann, Seite 305 bis 313, 1916. Berlin und Wien. Urban u. Schwarzenberg.
Beutel, Studien über die Perlen. Oesterreichische Chemiker-Zeitung 1914 Nr. 20.
Tannhäuser, Die Perlen. Technische Rundschau d. Berl. Tageblatt 1916. Nr. 38.

